

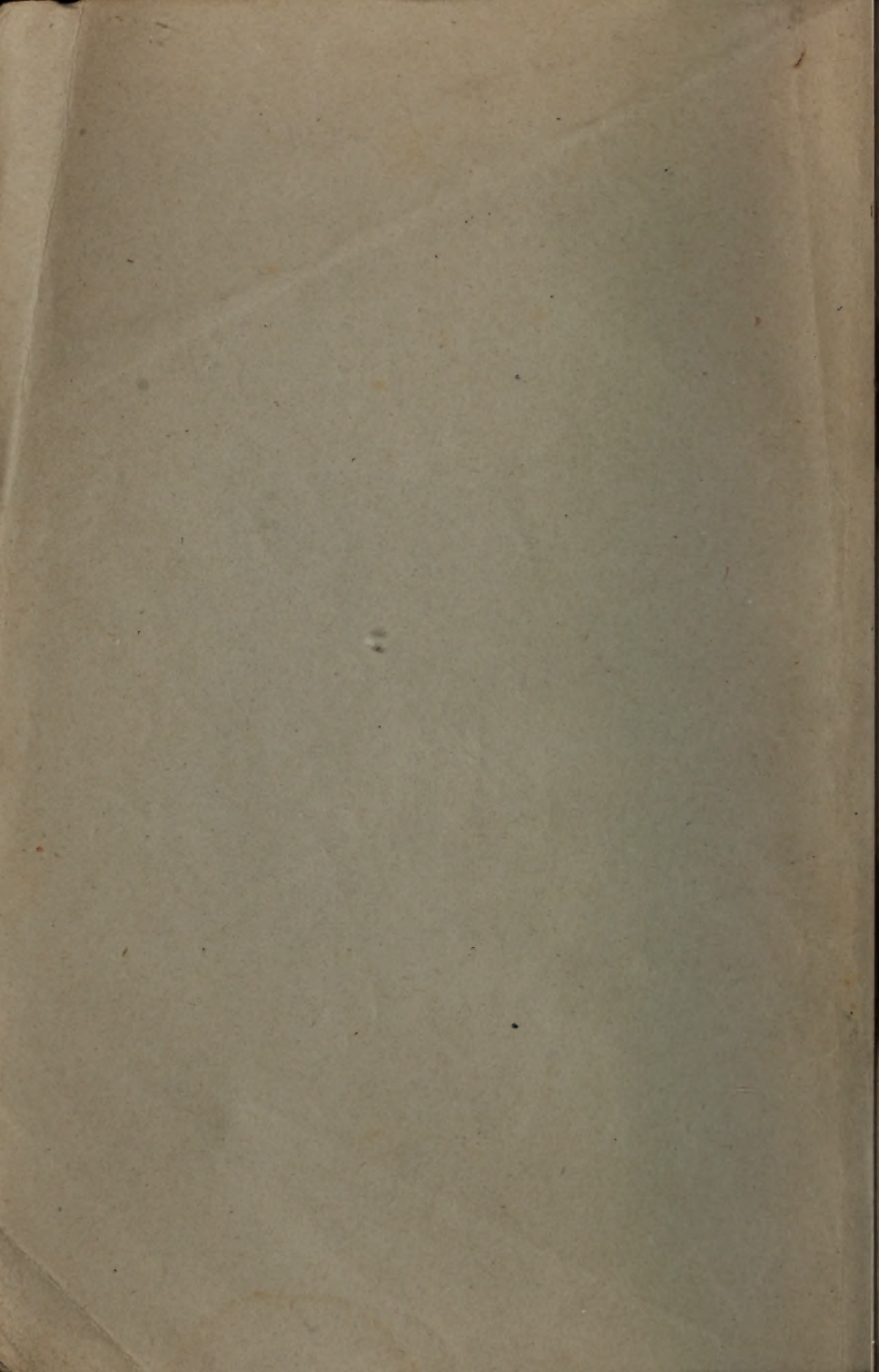
高等学校試用教材

# 生物化学

(适用于發酵工学專業)

無錫輕工业学院 編

中国財政經濟出版社





58.842  
132

高等学校試用教材

# 生 物 化 学

(适用于發酵工學專業)

無錫輕工業學院 編

中国財政經濟出版社

1961年·北京

中科院植物所图书馆



S0017748

高等学校試用教材  
生 物 化 学  
(适用于發酵工學專業)  
無錫輕工業學院 編

\*

中国財政經濟出版社出版  
(北京永安路 18 号)  
北京市書刊出版業營業許可証出字第 111 号  
中国財政經濟出版社印刷厂印刷  
新华書店北京发行所发行  
各地新华書店經售

\*

850×1168 毫米 1/32·12 $\frac{2}{32}$  印張·308 千字

1961 年 10 月第 1 版  
1961 年 10 月北京第 1 次印刷  
印数: 1~1,500 定价: (10)1.75 元  
統一書号: 15166·049



## 前 言

本書是根据1961年3月輕工業部召开的高等学校專業教材會議的決定，由無錫輕工業學院主持选編的。参加本書編写提綱討論的，除無錫輕工業學院外，还有华南化工學院、北京輕工業學院、河北輕工業學院、沈陽輕工業學院等。主要执笔人，是無錫輕工業學院陆城同志。

本書編写时，主要参考了克里托維奇著“植物生物化学基础”一書。

本書的教学时数为90至120学时，輕工業高等学校發酵工學專業四、五年制的可以通用，專修科借用时宜做必要的刪減。

本書經輕工業部教材編审委員會組織有关人員校閱过，可以作为輕工业高等学校試用教材。

# 目 录

第一章 緒論 .....	( 7 )
一、生物化学的定义、研究范围以及与發酵工業的关系 .....	( 7 )
二、生物化学的發展簡史 .....	( 8 )
三、我国在生物化学方面的成就与貢獻 .....	( 10 )
第二章 植物的一般化学成分 .....	( 14 )
第三章 水与矿質元素 .....	( 16 )
第一节 水分 .....	( 16 )
第二节 矿質元素 .....	( 18 )
第四章 糖类的化学 .....	( 21 )
第一节 糖类在植物界的分布及其生理功用 .....	( 21 )
第二节 單糖的化学 .....	( 21 )
第三节 二糖的化学 .....	( 40 )
第四节 多糖的化学 .....	( 46 )
第五章 脂类的化学 .....	( 82 )
第一节 脂类的特征、在植物界的分布及其生理功用 .....	( 82 )
第二节 脂类的分类 .....	( 84 )
第三节 脂肪 .....	( 85 )
第四节 蜡 .....	( 95 )
第五节 磷脂 .....	( 96 )
第六节 固醇 .....	( 101 )
第六章 蛋白質的化学 .....	( 105 )
第一节 蛋白質的特征、在植物界的分布及其生理功用 .....	( 105 )
第二节 蛋白質的化学成分 .....	( 107 )
第三节 蛋白質的顏色反应 .....	( 131 )



第四节	蛋白質的分子結構 .....	(134)
第五节	蛋白質的物理化学性質 .....	(144)
第六节	蛋白質的分类 .....	(154)
第七节	單純蛋白質 .....	(155)
第八节	結合蛋白質 .....	(159)
<b>第七章</b>	<b>維生素 .....</b>	<b>(170)</b>
第一节	維生素在生物体内的功用 .....	(170)
第二节	維生素的分类及命名 .....	(172)
第三节	脂溶性維生素 .....	(173)
第四节	水溶性維生素 .....	(186)
第五节	微生物法測定維生素 .....	(206)
<b>第八章</b>	<b>酶 .....</b>	<b>(211)</b>
第一节	酶与一般催化剂的比較及其命名与分类 .....	(211)
第二节	酶的化学本質及其組成 .....	(216)
第三节	酶的理化性質 .....	(228)
第四节	酶作用的机理 .....	(230)
第五节	酶作用的动力学 .....	(234)
第六节	影响酶反应的因素 .....	(237)
第七节	酶作用的特異性 .....	(246)
第八节	淀粉酶 .....	(249)
第九节	脂肪酶 .....	(259)
第十节	蛋白質酶类 .....	(261)
<b>第九章</b>	<b>植物次生物質 .....</b>	<b>(273)</b>
第一节	脂肪族有机酸 .....	(273)
第二节	糖苷类 .....	(275)
第三节	鞣質 .....	(284)
第四节	生物硷 .....	(287)
第五节	植物生長刺激素 .....	(290)
<b>第十章</b>	<b>新陈代謝通論 .....</b>	<b>(294)</b>

第一节	新陳代謝在有机体内所起的作用 .....	(294)
第二节	新陳代謝与外界环境的关系 .....	(295)
第三节	新陳代謝在有机体内的协调性 .....	(296)
第四节	新陳代謝过程的复杂性 .....	(296)
第五节	应用同位素研究新陳代謝 .....	(297)
<b>第十一章</b>	<b>呼吸与發酵 .....</b>	<b>(301)</b>
第一节	生物氧化的特点 .....	(301)
第二节	生物氧化的学說及其發展 .....	(302)
第三节	生物体内的氧化-还原体系 .....	(306)
第四节	氧化-还原酶 .....	(309)
第五节	需氧呼吸 .....	(317)
第六节	發酵和植物的缺氧呼吸(分子内呼吸) .....	(327)
第七节	呼吸与發酵(或植物的缺氧呼吸)之間的关系 .....	(329)
<b>第十二章</b>	<b>糖类的代謝 .....</b>	<b>(331)</b>
第一节	植物有机体中糖类的合成 .....	(331)
第二节	植物有机体中糖类的分解 .....	(343)
第三节	有机酸代謝 .....	(354)
第四节	微生物的有机酸代謝 .....	(355)
<b>第十三章</b>	<b>脂类的代謝 .....</b>	<b>(360)</b>
第一节	植物有机体中脂肪的形成 .....	(360)
第二节	脂肪酸形成的机理 .....	(361)
第三节	植物有机体中脂肪的分解 .....	(363)
第四节	脂肪酸的 $\beta$ -氧化作用 .....	(364)
第五节	类脂肪的代謝 .....	(368)
<b>第十四章</b>	<b>蛋白質的代謝 .....</b>	<b>(369)</b>
第一节	植物有机体内氮化合物的同化作用 .....	(369)
第二节	植物有机体内氨基酸与蛋白質的合成 .....	(370)
第三节	植物有机体内蛋白質与氨基酸的分解与轉变 .....	(377)
<b>第十五章</b>	<b>植物有机体内新陳代謝諸过程的相互联系 .....</b>	<b>(385)</b>



# 第一章 緒 論

## 一、生物化学的定义、研究范围以及 与发酵工业的关系

生物化学是研究生物体的化学組成、生命活动过程中所發生的各种化学变化以及生物体与环境的关系的一門科学。

从生物化学發展的过程来看，可分为三个阶段：第一阶段称为静态生物化学，这一阶段的主要内容是研究生物体的化学組成。第二阶段称为动态生物化学，这一阶段的主要内容是研究生物体在生命活动过程中所發生的各种化学变化。第三阶段称为机能生物化学，这一阶段的主要内容是联系生理机能及外界环境条件来研究生物整体的化学变化，这是近代生物化学中極其重要的研究内容。这三个阶段是生物化学在發展过程中的必經步驟，它們之間是互相銜接和联系着，而不是彼此脫节和孤立的。这是因为：如果不經過静态生物化学的阶段来了解生物体的化学組成，就不可能达到动态生物化学的阶段；如果不先研究动态生物化学以了解生物体生命活动过程中所發生的各种化学变化，則机能生物化学便不能向前發展。在研究机能生物化学的同时，仍然少不了对静态生物化学及动态生物化学的研究，因此它們之間是相輔而行，相互为用的。但是从这三者的关系中可以看出，机能生物化学是生物化学發展的較高阶段。

若按生物化学研究的对象来看，可分为动物生物化学和植物生物化学兩種。

發酵工業多涉及生物化学問題，故必須具备基本的生物化学知識，而研究对象应以高等植物和微生物生物化学为重点。發酵工業多采用植物性原料，其中很多是有生命的物質，因此一方面要对原料的主要物質組成有所認識，另方面还应了解其体内所进

行的新陳代謝作用，以便為合理使用與保存原料奠定理論基礎。為研究植物的新陳代謝作用，首先必須對酶有所認識，這樣可以為認識發酵工藝過程中的生物化學變化打下基礎。

在發酵工業上，當原料經發酵變為成品時，中間經過極其複雜的生物化學變化。這一系列的變化是由微生物所引起的，因此研究微生物生物化學能使我們對發酵工藝過程有深刻的認識，這樣，對各工藝條件便能更好地加以控制和改進，從而使產品的質量得以提高，使數量得以增加。

本課程是以高等植物為研究對象，適當地涉及微生物，而微生物生物化學則另設課程詳加研究。

本書的前面幾章是敘述組成植物的主要物質，包括水與礦質元素、糖類（碳水化合物）、脂類和蛋白質等的結構、物理化學性質及其功能。這部分屬於靜態生物化學。後面各章是敘述這些物質的代謝作用和有關這些作用的酶、維生素、植物生長刺激素等，這些則屬於動態生物化學，它也聯系到機能生物化學部分。

## 二、生物化學的發展簡史

生物化學是一門新興的科學。在 19 世紀末葉以前，有關生命化學的問題是由有機化學和生理學來進行研究的，後來由於社會物質生活發展的需要，促進了理論與應用自然科學向前發展，從而劃分出了研究生命物質的一門新科學。雖然生物化學發展成為一門獨立的科學為時甚晚，但在古代，人類便與生物化學發生了聯系，並且通過實踐積累瞭許多與生物化學有關的寶貴經驗。例如釀酒、鞣革、製造發酵食品以及研究葯劑對人體的影響等。不過在古代對於生物體的成分以及生物體內所發生的各種過程的知識極為有限。到中世紀才開始用化學方法研究植物、動物和人。15 世紀下半葉開始研究有機體的化學成分以及有機體內所發生的物質變化。18 世紀起生物化學才有很大的進展。

1748 年俄羅斯的科學家羅蒙諾索夫 (М. В. ЛОМОНОСОВ) (1711



~1765) 首先發現自然界的总規律，即物質及运动的不灭定律。这一規律确定了自然界中一切变化的物質基础。它不仅推翻了神秘的“生命力”学說，并且給生命的化学發展奠定了新的基础，使生命的化学走上了新的阶段。罗蒙諾索夫并着重指出化学在認識与了解生命現象中的意义。

在罗蒙諾索夫的物質及运动不灭定律的基础上，拉瓦錫(A. L. Lavoisier)(1743~1794)發現氧气在生物呼吸作用中的功用，他确定了在呼吸过程中氧气被吸入体内而二氧化碳被排出体外，这使人类对生物机体中的氧化作用有了初步的認識。

当唯心的生机論观点被罗蒙諾索夫的物質及运动不灭定律推翻后，魏勒(F. wöhler)(1800~1882)于1828年第一次用人工方法由無机物合成了有机物——尿素，这样便消灭了有生命物質与無生命物質中間所存在的人为深淵，对唯心的“生命力”学說作了进一步的打击，同时也对生物化学的發展起了極大的推动作用。

在魏勒合成尿素之后，李畢赫(J. Liebig)(1803~1873)进行有关生理化学的研究，他对于植物的营养問題得到了重要的結論，即植物为了維持正常的生長，不仅需要二氧化碳，而且还需要由土壤中吸取無机物質。

巴斯德(L. Pasteur)(1822~1895)从事發酵作用的研究，他的研究結果对發酵工業的改进及發展有很大貢獻，但是由于当时科学水平关系，他对發酵理論却作了錯誤的解釋。他認為發酵作用是活体微生物活动的結果，只有完整的微生物細胞才能引起發酵作用。李畢赫反对这种錯誤观点，他認為微生物之所以能使用物發酵，并非由于微生物本身的生活机能，而是由于微生物細胞內所含發酵酶作用之故。这个正确观点在1871年馬那謝娜(M. M. манассейна)發現已被破坏的酵母死細胞仍能使糖發酵后而被証实。这样，發酵作用及發酵酶的正确概念乃得以建立。

丹尼列夫斯基(A. Я. данилевский)(1839~1923)从事于蛋白質的結構及合成的研究，在1886年他發現蛋白質的水解产物在

体外可借酶的作用而重新結合成一种类似蛋白質的物質，称类蛋白。1899年費什尔(E. Fischer) (1852~1919) 从事于多肽的合成，他和同工作者曼登汉登(E. Abderhalden) 分別合成了含有18和19个氨基酸的多肽。虽然，他們合成的类蛋白与多肽都不是真正的蛋白質，但在人工合成与生命現象关系最密切的蛋白質問題上，却指出了一个方向。

季米里亞捷夫(К. А. Тимирязев) (1843~1920)研究綠色植物的光合作用和叶綠素的化学，并指出叶綠素在光合作用中的功用。他的工作在植物生物化学的發展上起了異常重大的作用。

路宁(Н. И. Лунин) (1854~1937) 从事于营养学的研究工作，他發現了維生素的存在。維生素的發現給近代营养学奠定了基础。

巴赫(А. Н. Бах) (1857~1946)創氧激活說，他指出生物机体內的氧化过程与过氧化物的生成有密切关系，而且氧化酶是起着主要的催化作用。巴拉金(В. И. Палладин) (1859~1922)創氫激活說，他提出生物氧化过程中起主要催化作用的不是氧化酶而是呼吸色素元。他們的学說奠定了近代生物氧化理論的基础。生物氧化在生物的代謝过程中占有極其重要的位置。

在生物化学的各项研究工作中，还有許許多多人进行过辛勤的劳动，上面所列举的仅仅是其中貢獻最大的几位及其研究結果而已。到19世紀末与20世紀初，生物化学已發展成为生物科学的一个独立部門。虽然它建立的时间較晚，但其發展的速度却很迅速。

### 三、我国在生物化学方面的成就与貢獻

在我国，生物化学作为一門系統的科学虽然仅有四十多年的历史，但我們的祖先在很久以前就已在生物化学方面积累了很丰富的知識。譬如，食品工業和發酵工業方面：在公元前22世紀已能釀酒；公元前12世紀已会制醬和制飴糖；公元前6世紀已知



做麵，并使用麵来增进消化能力；公元前2世紀已会做豆腐及豆豉，并知用豆豉来做健胃剂。医学方面：公元4世紀已知用海藻酒治疗甲状腺腫；7世紀时即采用葯草治疗脚气病，猪肝治疗雀目；10世紀起利用动物臟器調节人体机能；10世紀后由于講求飲食卫生而有叙述食物形态及性質的專書出版；16世紀李时珍著“本草綱目”中对人体的代謝产物有詳細观察，对葯用植物亦有詳細記載。因此，我們的祖先对生物化学的發展是有很大貢獻的。

1917年，我国的医学院首先開設生物化学課程，后来农学院也相繼開設了这个課程，国内生物化学一天天向前發展。虽然如此，在1926年以前生物化学的工作，仅有零星的食物分析和营养調查。1927年以后，我国生物化学研究工作才正式开始。

解放以前，由于国民党的反动統治和对科学的摧殘，生物化学研究工作的开展受到很大限制。解放后，在党和政府的正确领导下，生物化学获得了很大的發展，研究機構扩充，研究工作者队伍扩大，故在短短的十余年来，作出了出色的成績。其中主要工作有下列几个方面：

### (一) 蛋白質

对肌肉中原肌球蛋白的抽提、淨化、結晶、化学結構、物理化学性質、化学基团与聚合的关系以及不同来源的同蛋白的比較和功能关系进行了系統而深入的研究。从肌肉中提取出一种新的肌肉蛋白，并对它进行了物理化学特性及化学結構的測定。此外，还对神經系統和結締組織蛋白进行了分离和研究。

### (二) 酶

这方面的絕大部分工作系对酶的提純、性質与作用动力学的研究，較为突出的成果为：

1. 琥珀酸脫氫酶的提純及其輔基成分的确定，解决了多年来未搞清的輔基性質問題。

2. 利用兩個酶系竞争一个共同联系因素，研究了若干底物

通过細胞色素系統氧化的途徑，为研究复杂酶系統提供了一个有效的方法。

### (三) 新陳代謝

1. 植物方面 对植物体糖类轉化机理的研究，証明了植物借磷酸化酶作用而形成淀粉，光的促进作用主要在于形成高能磷酸鍵。对水稻幼苗呼吸作用途徑的研究，發現了代謝途徑的多样化。

2. 微生物方面 研究了金霉菌的生理和金霉素生成的关系，借磷酸鹽对金霉素产量的影响，証明菌体糖代謝存在着兩条途徑，并选育了优良菌种，有力地推动了發酵工業的生产。

3. 动物方面 对动物肝組織的色氨酸降解代謝，腦組織的氨基酸分布与糖代謝关系，維生素代謝等进行了一系列的工作。

### (四) 食物与营养

对各地食物营养成分的分析作了不少工作，發現了許多丰富的維生素C来源。在居民团体中进行不少营养調查并提供了改进依据。

此外，对氨基酸和有机酸發酵，工業用酶及維生素的制造，抗菌素的結構和合成，临床生化鉴别診斷的研究都有一定的成績。

解放十余年来，我国生物化学工作的發展是很迅速的，成就也是十分显著的。但与形势發展的要求还存在着一定的距离，因而要求我們生物化学工作者，必須树雄心、立大志、鼓足干劲、力爭上游，在党的领导下与广大羣众一起共同努力，使生物化学的研究工作以更迅速地步伐向前迈进。

我国生物化学工作者今后應該在食品工業，發酵工業，医药工業，农产品貯藏、加工与綜合利用等方面大力加强技术生物化学的研究，解决生产实践中提出的一系列的生物化学問題。有关医学生物化学的研究以及提高农、林、牧、副、漁产品产量和質量的有关的生物化学問題的研究，也都应大大加强。



基本理論的研究是社会主义科学事業中的一个重要方面。生物化学方面基本理論問題的解决，可以从根本上解决許多生物学中的重大問題，如遺傳、變異、免疫等。我們应重点地研究核酸和蛋白質（生命的物質基础）問題以及生物体的新陳代謝（生命現象的基本特征）問題等。

此外，还要大力發展生物化学和生物物理学的新技术，因为新技术的应用会使研究工作發生革命性的变化和开辟新的研究領域。

## 第二章 植物的一般化学成分

在發酵工業方面，一般多采用植物性物質为原料，利用植物体内的各項化学成分来进行發酵。由于植物种类不同，或虽同一植物，但由于其器官不同，它們的化学成分也不相同，故在选择和使用原料之前，首先应对原料的成分加以研究。植物体内，一般含有水分、糖类、脂类、蛋白質、維生素、矿質元素和植物次生物質等。現就数种發酵工業上常用的植物的根、莖、花、果实和种子的主要組成分列表如下：

表 2-1 植物根的主要成分

名 称	水 分 (%)	粗蛋白質 (%)	粗脂肪 (%)	糖 类 (%)	粗纖維 (%)	灰 分 (%)
甘 薯	67.0	2.3	0.2	29.0	0.5	0.9
木 薯	70.25	1.12	0.41	26.58	1.11	0.54

表 2-2 植物莖的主要成分

名 称	水 分 (%)	粗蛋白質 (%)	粗脂肪 (%)	糖类或無 氮浸出物 (%)	粗纖維 (%)	灰 分 (%)	其 他
馬 鈴 薯	79.0	1.9	0.7	28.0	1.4	1.2	單宁 % 0.41
蕨 根	12.7	24.1	1.5	43.4	10.4	7.9	
土茯苓(白)	8.58	2.51	—	63.96	—	2.23	
稻 草	13.2	5.5	2.2	33.5	35.3	10.3	
小 麦 秸	13.5	2.7	1.1	35.9	37.0	9.8	
玉 米 秸	9.4	5.9	1.6	46.6	30.7	5.6	

表 2-3 植物花的主要成分

名 称	水 分 (%)	粗蛋白質 (%)	酒 花 油 (高級油) (%)	粗纖維 (%)	灰 分 (%)	酒花树脂 (%)	單 宁 (%)
酒 花 (忽布)	5~15	12~24	0.6~0.8	45~75	5~15	10~20	1~6



表 2-4

植物果实的主要成分

名 称	水 分 (%)	粗蛋白質 (%)	粗 脂 肪 (%)	糖 类 (%)	粗纖維 (%)	灰 分 (%)	單 宁 (%)
苹 果	84	0.2	0.1	15.0	—	0.2	—
葡 萄	88	0.2	—	10.0	—	0.2	—
橡 子	14~15	3~4	1.5~2.5%	60~70	4~5	2~3	3~4

表 2-5

植物种子的主要成分

名 称	水 分 (%)	粗蛋白質 (%)	粗 脂 肪 (%)	糖 类 (%)	粗纖維 (%)	灰 分 (%)
梗米-机米	12.0	7.5	0.5	79	0.2	0.4
大 麦	12.26	13.53	2.77	63.7	2.27	1.79
玉蜀黍(黄)	12.0	8.5	4.3	73.0	1.3	1.7
紅 高 粱	9.0	9.9	4.7	72.5	1.8	2.5

# 第三章 水与矿質元素

## 第一节 水分

### 一、植物組織中的水分

植物体都含有水分，其含水量随植物种类的不同、同一植株的不同器官、同一器官的不同組織、生長环境以及生長时期等而異。現將数种植物組織的含水量列表如下：

表 3-1

一些植物組織的含水量(鮮重)

(表中数字系近似平均值)

材 料	水 %
藻 类	96~98
番茄果实、黃瓜果实	94~95
胡蘿卜根、洋葱鳞莖	87~91
草本植物的叶子	83~86
木本植物的叶子	79~82
馬鈴薯塊莖	74~80
树 干	40~55
谷类作物的种子(風干状态)	12~14
地 衣	5~7

### 二、水分在植物生命活动中的作用

1. 水分是植物原生質的組成分之一，活的原生質的含水量总在90%以上。假若含水量减少，原生質即由溶膠状态轉而为凝膠状态，以致活动力减弱。

2. 植物体在新陈代謝过程中，各个生化反应的进行必須以水为媒質。

3. 水是植物进行同化过程的原料之一。例如，光合作用便



是由水和二氧化碳形成碳水化合物。

4. 植物体内一切物质的运转都要以水为溶媒。由于水能在植物体内流动，把各种物质运到各部分，因而将植物体的各部分连系成一个整体。

5. 水分能保持植物的固有姿态，利于生长。

6. 水分具有特殊的理化性质，这对植物的生命活动有着重要意义。例如，水有特别高的比热和汽化热，又有较高的导热性，这有利于植物散发热量和保持体温；水分子表现明显的极性，决定了多数化合物所特有的水合作用，而使原生质亲水胶体能够稳定。

### 三、植物的需水量及水分平衡

水分在植物体内起着异常重要的作用，故植物需要水分来维持正常生命活动。由于植物在生活过程中，不断丢失水分到空气中去，故植物需要大量的水分。根据试验结果计算出，一株玉蜀黍在整个生长期中，蒸发的水分约在 200 公斤以上。植物这样大量的消耗水分，如何来弥补呢？主要借根系从外界取得大量的水分，来保持水分的平衡，否则，植物的正常生命活动便受阻，甚至停顿。

### 四、水分对原料贮藏的影响

发酵工业所采用的原料大多为具有生命的物质，这些物质在贮藏时的主要生理作用为呼吸作用，而呼吸作用的强度与原料的含水量有直接关系：水分多，呼吸作用强，物质消耗多。这样，就使原料受到损失。故一般常将原料风干，以降低它本身的呼吸强度，同时还可防止微生物的腐蚀。

## 第二节 矿质元素

### 一、植物体内的元素

植物体除含大量水分外，其余部分为干物质，在干物质中，有机化合物占 90%，无机化合物占 10%，所有这些化合物都是由不同的元素所组成。根据 А. П. 维诺格拉多夫 (А. П. Виноградов) 院士对不同植物进行多次分析的结果，得到植物体中化学元素的平均含量如下：

表 3-2 植物体中化学元素的含量 (占干重)

元 素	百分含量	元 素	百分含量
氧	70	铯	$n \times 10^{-4}$
氢	10	锆	$5 \times 10^{-4}$
碳	18	钼	$1 \times 10^{-4}$
硅	$1.5 \times 10^{-1}$	铷	$5 \times 10^{-4}$
铝	$2 \times 10^{-2}$	锶	$< \times 10^{-4}$
钠	$2 \times 10^{-2}$	镉	$5 \times 10^{-5}$
铁	$2 \times 10^{-2}$	铜	$2 \times 10^{-4}$
钙	$3 \times 10^{-2}$	锌	$8 \times 10^{-4}$
镁	$7 \times 10^{-2}$	钴	$2 \times 10^{-3}$
钾	$3 \times 10^{-1}$	硼	$1 \times 10^{-4}$
钛	$1 \times 10^{-4}$	铂	$n \times 10^{-4}$
磷	$7 \times 10^{-2}$	砷	$3 \times 10^{-5}$
氮	$3 \times 10^{-1}$	铈	$n \times 10^{-5}$
锰	$1 \times 10^{-3}$	钨	$2 \times 10^{-5}$
硫	$5 \times 10^{-2}$	硒	$n \times 10^{-7}$
氟	$1 \times 10^{-5}$	镉	$1 \times 10^{-4}$
氯	$n \times 10^{-2}$	碘	$1 \times 10^{-5}$
锂	$1 \times 10^{-5}$	汞	$n \times 10^{-7}$
铍	$n \times 10^{-4}$	铀	$n \times 10^{-14}$

这些元素中的矿质元素，在植物体中的含量受下列因素影响：

1. 植物种类 植物种类不同，其矿质元素含量亦异。例



如，烟草和菠菜含鈣較多，禾谷类含硅較多，而甜菜則富于鉀。

2. 植物年齡 同一植物，若年齡不同，其矿質元素含量也不同。例如，幼嫩植物鉀的含量較鈣多，而老年植物則适相反。

3. 植物器官 同一植物，若器官不同，其矿質元素含量也異。例如，种子中含磷、鉀特多，叶莖中含鈣、硅較丰富，而塊莖和塊根中則富于鉀。

4. 植物生長环境 植物生長在含鹽量高的土壤中，其鈉、氯等元素較生長在含鹽少的土壤中为多。

## 二、植物生長必需的矿質元素及它在植物体内 的生長作用

植物生長必需的矿質元素有：鉀、鈣、鎂、鉄、硫、磷、氮、硼、錳、銅、鋅及鋁 12 种。由于植物对后 5 种元素需要極微，故一般称它們为微量元素。

各种必需矿質元素在植物体内的生理作用如下：

1. 氮 氮是構成蛋白質的主要成分。酶的本質是蛋白質，故氮也是酶的主要成分。叶綠素中含氮，B 族維生素中的很多种都含有氮。此外，氮还存在于核酸、磷脂、生物鹼和糖苷等化合物中。由此可見，氮在植物生命活动中占据首要的地位。

2. 磷 磷是原生質和細胞核的組成分。在植物呼吸时起能量傳遞的化合物中含有磷，許多輔酶和輔基中也含有磷。磷在糖类代謝中起着重要的作用，对含氮物質的代謝也有影响。

3. 鉀 鉀对植物中碳水化合物的合成和轉移以及蛋白質的轉化有極密切的关系。

上述氮、磷、鉀是植物营养最主要的三大元素。

4. 硫 某些氨基酸如胱氨酸和半胱氨酸含有硫，这些氨基酸几乎是所有蛋白質的組成分，故硫也是蛋白質的構成成分。硫也存在于谷胱甘肽，輔酶 A 和蛋白酶的必要基里，故它对呼吸过程、糖类、脂类的代謝及蛋白質的分解都有密切关系。

5. 鈣 鈣是構成植物細胞壁的一種元素，對細胞分裂的正常過程有關。鈣能減低原生質膠體的分散度，使原生質粘性加強，並能減少透性。此外，鈣還有中和組織內有機酸以減少毒害的作用。

6. 鎂 鎂是葉綠素的重要組成分之一，也是參與糖代謝的一些酶的激動物，它在植物的糖類代謝中占有重要地位。

7. 鐵 鐵是某些氧化酶的成分，能參與植物的氧化還原過程，故它在呼吸過程中起重要作用。鐵也是葉綠素形成的必要條件。

8. 硼 硼對植物體內糖類的運輸有幫助，對植物生殖過程起很大作用。

9. 銅 銅是植物體中一些氧化酶的成分，它可以影響呼吸的氧化還原作用。銅對蛋白質的合成有幫助，對葉綠素有穩定作用，並可防止葉綠素破壞。

10. 鋅 鋅能促進植物生長，並影響色氨酸和生長刺激素的合成。碳酸酐酶中含有鋅，而葉綠體中發現有碳酸酐酶，因此鋅對光合作用和呼吸作用的吸收和釋放二氧化碳可能有關。

11. 錳 錳和有機酸的代謝有密切關係，它能提高植物呼吸強度。錳能促進肽酶和精氨酸酶活動，故對氮的代謝有影響。此外，它對含氮物質的合成，淀粉酶的活動以及糖類的同化作用都起著一定的作用。

12. 鉬 鉬是硝酸還原酶的金屬部分，它與氮的代謝有密切關係。



## 第四章 糖类的化学

### 第一节 糖类在植物界的分布及其生理功用

#### 一、分 布

糖类是自然界中分布最广的一类有机物质，在植物体中存在最多，以干基表示，高达 80% 以上。例如：谷物（米、麦、玉米、高粱等）和薯类（甘薯、马铃薯、木薯等）中的淀粉，木材、稻草、麦秆、玉米芯、棉花和麻中的纤维素与半纤维素，甘蔗、甜菜的蔗糖，水果（葡萄、樱桃、桃、苹果等）中的葡萄糖和果糖等都是。

#### 二、功 用

糖类是构成生物体的重要成分，不过它在动物界与植物界中的生理功用不完全相同。在植物界中，糖类的主要功用有三：(1) 构成原生质的成分；(2) 构成支柱组织的主要成分（主要为纤维素）；(3) 作为贮藏的营养物质（主要为淀粉）。植物能经光合作用成糖类，动物取植物的淀粉等为粮食，对生活起着极重要的作用。

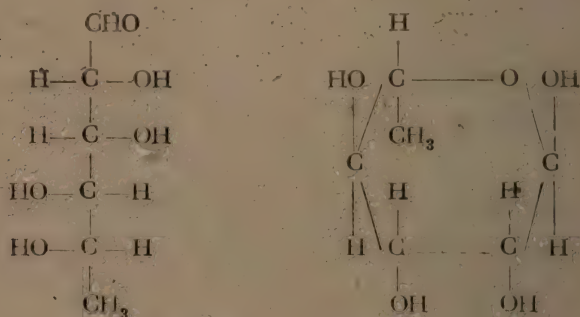
糖类分为单糖、二糖（低聚糖）及多糖三大类。

### 第二节 单糖的化学

在自然界中存在最多而且最普遍的单糖是戊糖与己糖。在高等植物内分布最广的己糖有 D-葡萄糖、D-半乳糖、D-甘露糖与 D-果糖。这四种己糖中，葡萄糖和果糖以化合状态或游离状态存在，而半乳糖与甘露糖则主要呈化合状态存在。戊糖中以

D-木糖、L-阿拉伯糖和D-核糖在植物体内所起的作用最大。木糖与阿拉伯糖通常以多缩戊糖状态含于植物体内，它们很少呈游离状态存在。呋喃式核糖及其衍生物D-2-脱氧核糖为植物细胞质与细胞核内核酸的组成成分。

植物内尚含有由己糖衍生而成的去氧糖，如L-鼠李糖（L-6-脱氧甘露糖）。脱氧己糖又称甲基戊糖。



L-鼠李糖（L-6-脱氧甘露糖）

很多的植物糖苷以及某些粘质在水解时可产生L-鼠李糖，野葛的叶子内并含有游离状态的L-鼠李糖。

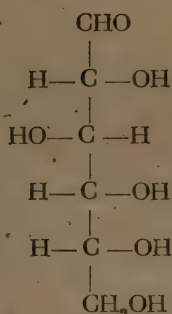
此外，植物内尚含有六元醇，分布较广的有山梨醇、甘露醇和P-芽醇。六元醇经氧化可得己糖，而己糖还原也可形成相应的六元醇。

## 一、几种重要单糖的特性

### （一）D（+）葡萄糖（右旋糖）

葡萄糖易溶于水、甲醇而不溶于乙醚和無水酒精内。它在水溶液中的比旋光度为  $+52.5^\circ$ 。从水溶液中可析出片状晶体，其组成为  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ；从甲醇中则可析出针状無水晶体。酵母可使它发酵。工业生产经酸水解淀粉制造葡萄糖。





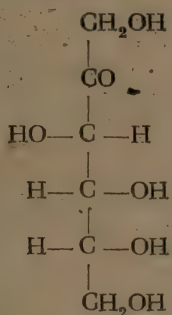
D(+) 葡萄糖

一般植物体及蜂蜜中都含有游离状态的D-葡萄糖。D-葡萄糖也是淀粉、纖維素、半纖維素、糖元、糊精、蔗糖、麦芽糖、棉子糖以及很多糖苷的組成成分。

## (二) D(-) 果糖 (左旋糖)

果糖与葡萄糖相同，广布于自然界中。它極易溶于水，亦可溶于热的無水酒精中。从水中可析出針狀晶体，其組成为  $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ；从醇中可析出菱形的無水晶体。果糖在水溶液中的比旋光度为  $-92.4^\circ$ 。酵母可使它發酵。它是糖类中最甜的一种。

果糖以游离状态存在于植物綠色部分、花的蜜腺、甜果实以及蜂蜜內，它也是蔗糖和果糖膠（如菊糖）的組成成分。

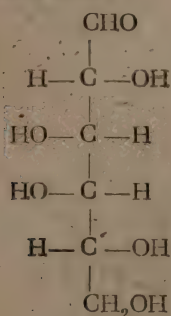


D(-) 果糖

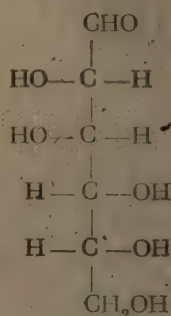
## (三) D(+) 半乳糖

半乳糖是乳糖、蜜二糖、棉子糖、琼膠、粘質和半纖維素的

組成成分。在常春藤的果实里發現有游离状态的半乳糖存在。半乳糖由水溶液中析出时，其晶体含一分子水；由醇中析出时，則呈無水六菱片狀晶体。其水溶液的比旋光度为  $+80.2^\circ$ 。半乳糖可被某些酵母發酵。



D(+) 半乳糖



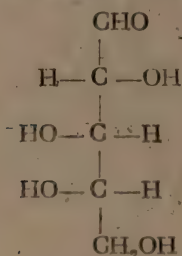
D(+) 甘露糖

#### (四) D(+) 甘露糖

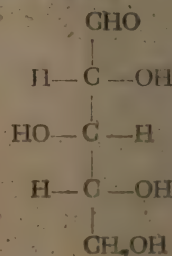
甘露糖为甘露糖膠和半纖維素的組成成分。它是一种無色固体，易溶于水，微溶于酒精。它在水溶液中的比旋光度为  $+14.2^\circ$ 。酵母可使甘露糖發酵。將坚果（如椰子）外壳的半纖維素用酸水解后即可获得甘露糖。

#### (五) L(+) 阿拉伯糖

阿拉伯糖广泛分布于各种植物內，是粘質、樹膠、果膠物質与半纖維素的組成成分。从酒精中可析出其稜形晶体。它在水溶液中的比旋光度为  $+104.5^\circ$ 。酵母不能使之發酵。



L(+) 阿拉伯糖



D(+) 木糖

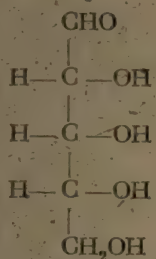


## (六) D(+) 木糖

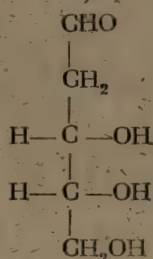
木糖是很多植物的粘質、树膠以及半纖維素的組成成分。將稻草、薯糠、玉米芯、木材和棉子壳加酸水解后即可获木糖。普通的酵母菌不能使木糖發酵，类酵母菌在木糖溶液中却能生長与發育，并且使木糖溶液变成極有价值的富于蛋白質与維生素的飼料。木糖可由水溶液中析出稜形晶体，其水溶液的比旋光度为 $+18.8^{\circ}$ 。

## (七) D(-) 核糖

D-核糖与 D-2-去氧核糖是生物的細胞核与細胞質內核酸的成分。核糖的衍生物——核醇——为某些維生素与酶的組成成分。因此，核糖与去氧核糖便引起生物化学家与生物学家的重視。核糖与果糖相同，以呋喃型存在于天然化合物中。D-核糖在水溶液中的比旋光度为 $-23.7^{\circ}$ ，D-2-去氧核糖为 $-60^{\circ}$ 。



D(-)核糖



D(-)-2-去氧核糖

## 二、單糖的性質

### (一) 物理性質

1. 旋光性 一切糖类都含有不对称的碳原子，所以有旋轉偏光的能力，使偏光平面轉向右者称右旋糖，以(+)号表之，如D(+)葡萄糖；使偏光平面轉向左者称左旋糖，以(-)号表之，如D(-)果糖。几种重要單糖的比旋光度列表如下：

表 4-1

几种重要單糖的比旋光度

名 称	比 旋 光 度	名 称	比 旋 光 度
D(+) 葡萄糖	+ 52.5°	D(+) 木 糖	+ 18.8°
D(+) 半乳糖	+ 80.2°	D(-) 核 糖	- 23.7°
D(+) 甘露糖	+ 14.2°	D(-)-2-脱氧核糖	- 60°
D(-) 果 糖	- 92.4°	L(+) 鼠李糖	+ 9.0°
L(+) 阿拉伯糖	+ 104.5°		

2. 变旋光性 一种旋光体溶液放置后, 变更它比旋的现象称为变旋光。

变旋的原因是糖有两个異体結構, 从 $\alpha$ 型結構轉变到 $\beta$ 型結構, 或者相反地从 $\beta$ 型轉变到 $\alpha$ 型所致。这两种型式的相互轉变达平衡状态时, 比旋光度即不再改变。例如,  $\alpha$ -D-葡萄糖的比旋光度为+113.4°,  $\beta$ -D-葡萄糖的比旋光度为+19°, 如將 $\alpha$ -D-葡萄糖溶于水, 則其比旋光度即由+113.4°逐渐下降, 直至+52.5°时为止。如將 $\beta$ -D-葡萄糖溶于水, 則其比旋光度即由+19°逐渐上升, 直至+52.5°时为止。+52.5°即为 $\alpha$ -及 $\beta$ -D-葡萄糖平衡时的比旋光度。

新配制的單糖溶液多有此变旋性。

用70% 甲醇在常溫下 $\alpha$ -D-葡萄糖溶解度小, 相反在98°C水溶液中 $\beta$ -D-葡萄糖的溶解度大, 利用此法分离測定, 結果 $\alpha$ : $\beta$ =37:63, 即平衡, 旋光度为+52.5°,  $\alpha$ ,  $\beta$ 葡萄糖在水溶液內是呈 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 逆反应的。

3. 甜度 各种糖的甜度不一, 我們以蔗糖为标准定为100, 然后确定其它糖类的相对甜度如表4—2。因为对甜味的感觉, 各人的反应不相同, 尙無科学方法予以精确比較, 另外甜味又因濃度、溫度而变更, 表4—2所列数值仅是大致情况。

表 4-2

## 糖 的 相 对 甜 度

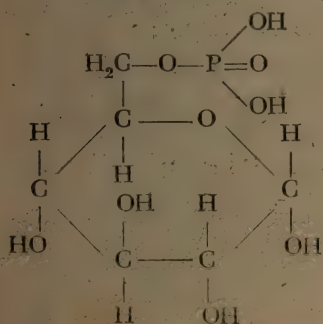
以蔗糖为标准 (蔗糖=100)

果 糖	173
轉 化 糖	130
蔗 糖	100
葡 萄 糖	74
木 糖	40
麦 芽 糖	32
半 乳 糖	32
鼠 李 糖	32
棉 子 糖	23
乳 糖	16

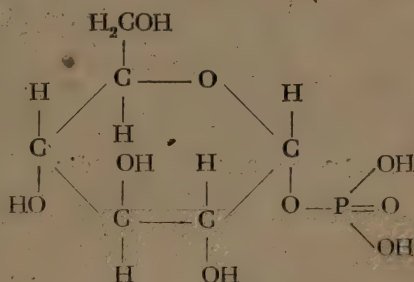
4. 溶解度 單糖易溶解于水中；乙醚、丙酮及其它有机溶剂不能使它溶解。

## (二) 化学性質

1. 單糖的醇性 單糖可看作是多元醇的化合物。它們能与酸作用而产生酯。較重要的酯是糖与磷酸作用产生的磷酸酯。这些磷酸酯是糖代謝的中間物，例如：在淀粉与糖元合成时，以及在呼吸与酒精發酵时，起着重要作用的葡萄糖与果糖的磷酸酯有葡萄糖-6-磷酸酯，葡萄糖-1-磷酸酯，果糖-1.6-二磷酸酯及果糖-6-磷酸酯等。

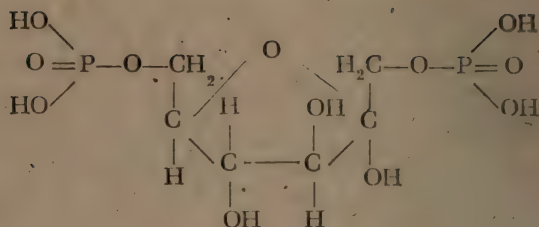


吡喃葡萄糖-6-磷酸酯

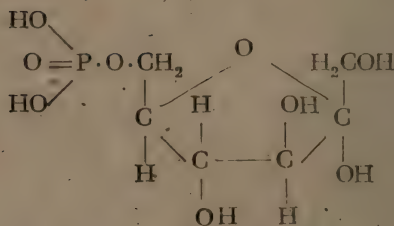


吡喃葡萄糖-1-磷酸酯





呋喃果糖-1,6-二磷酸酯



呋喃果糖-6-磷酸酯

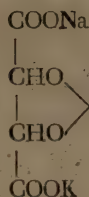
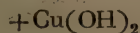
## 2. 單糖的氧化

(1) 單糖含有游离羰基，因此具有还原能力。某些弱氧化剂（如銅或鉍的氧化物的硷性溶液）与單糖作用时，單糖的羰基被氧化，而金屬氧化物被还原成氧化亞銅（用銅鹽作氧化剂时）或金屬鉍（用鉍鹽作氧化剂时）。如测得氧化亞銅的形成量，可测定溶液內的含糖量。現在多应用氧化銅的硷溶液，即費林氏試剂，来测定糖的含量。

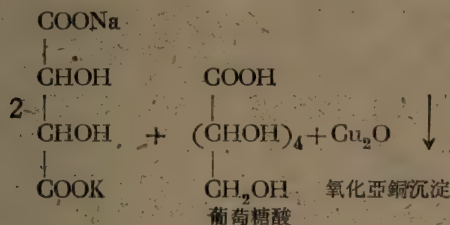
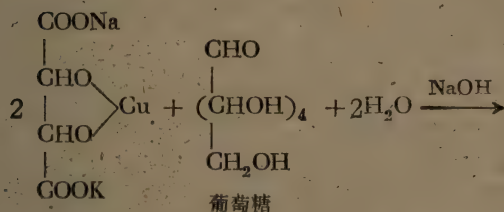
費林氏試剂与單糖作用的反应式如下：



酒石酸鉀鈉



可溶性的氧化銅絡合物

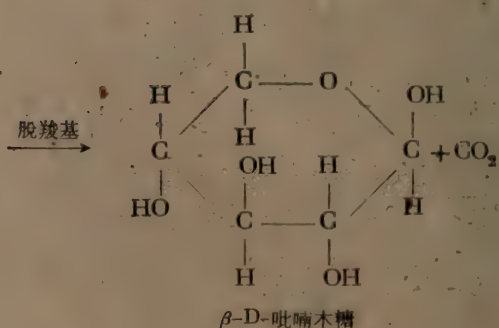
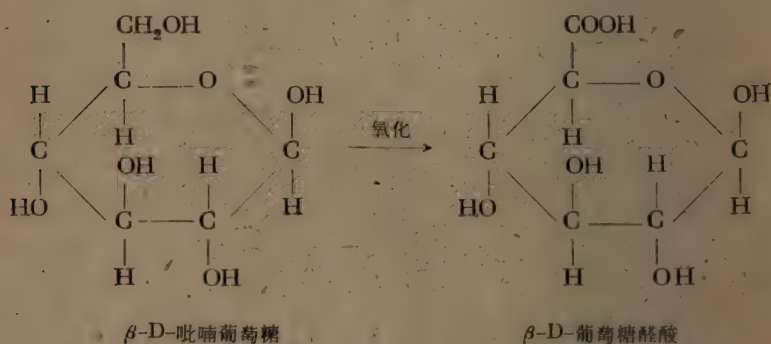


(2) 單糖之易于被氧化除由于其分子中具有羰基外，尚因含有羟基的結構。單糖氧化时由于氧化的条件不同会形成不同的产物。用弱氧化剂如溴水来氧化單糖（如 D-葡萄糖）时，則醛基氧化成羧基，生成 D-葡萄糖酸。

在比較强的氧化条件下，如硝酸氧化时，不仅醛基氧化成羧基，而且伯醇基-CH<sub>2</sub>OH 亦能氧化成羧基。在这种情况下，D-葡萄糖便氧化成糖酸，半乳糖便氧化成粘液酸。

有时仅仅單糖的伯醇基氧化成羧基。这样所形成的酸类总称为糖醛酸。如葡萄糖形成葡萄糖醛酸，半乳糖形成半乳糖醛酸，甘露糖形成甘露糖醛酸等。

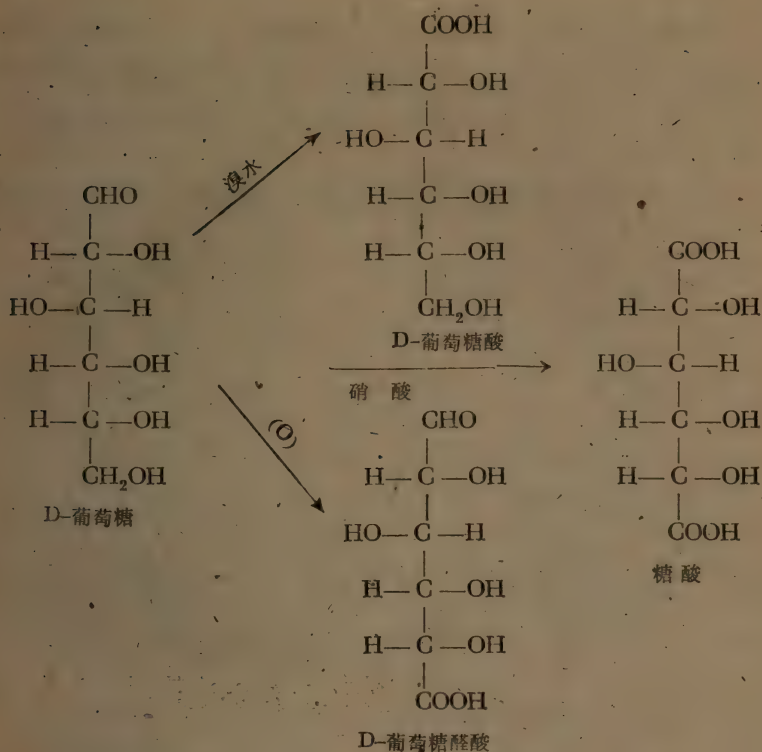
在植物体内極易形成糖醛酸，后者并起着很大的作用。有人認為由己糖形成戊糖时，糖醛酸是中間产物。例如葡萄糖氧化时所形成的葡萄糖醛酸，經脫羧基（放出二氧化碳）后可产生木糖，半乳糖醛酸脫羧基后可形成阿拉伯糖。这些变化在植物体内可能是按下式进行：



單糖的几种氧化型式如下：

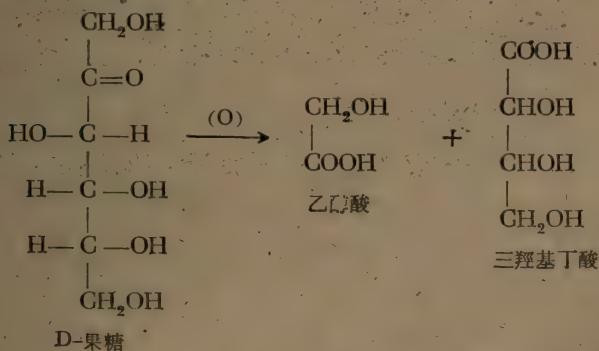
① D-葡萄糖





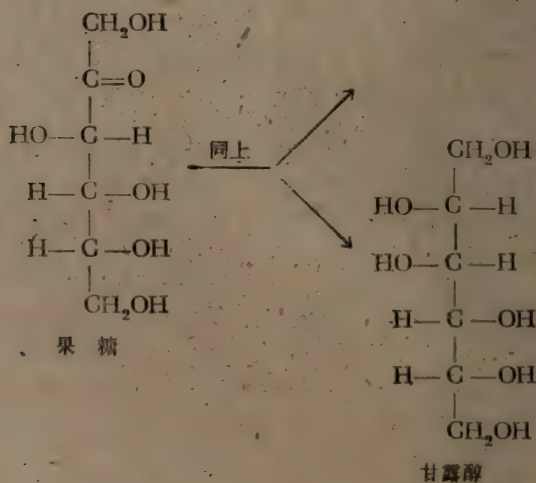
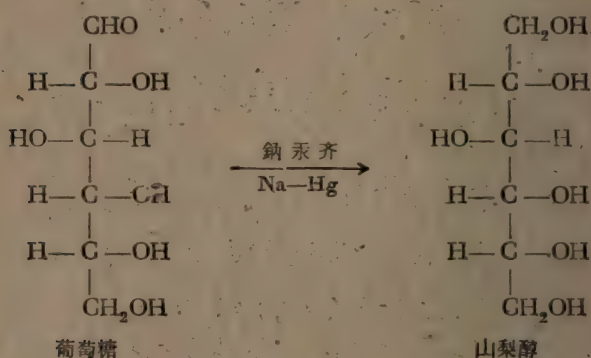
## ② D-果糖

果糖被氧化后，分子即行分解而形成两个化合物。



3. 單糖的还原 單糖因有游离的羰基，所以易被还原。單糖經还原后其原有的羰基也变成了羟基（醇），因此原来的單糖便形成相应的多元醇。在还原时，醛糖只变成一种醇，而酮糖則变成两种羧基異位醇。

例：葡萄糖还原后得山梨醇，果糖还原后得山梨醇与甘露醇。



山梨醇在細菌学上用得很广，常用为細菌的培养基成分。

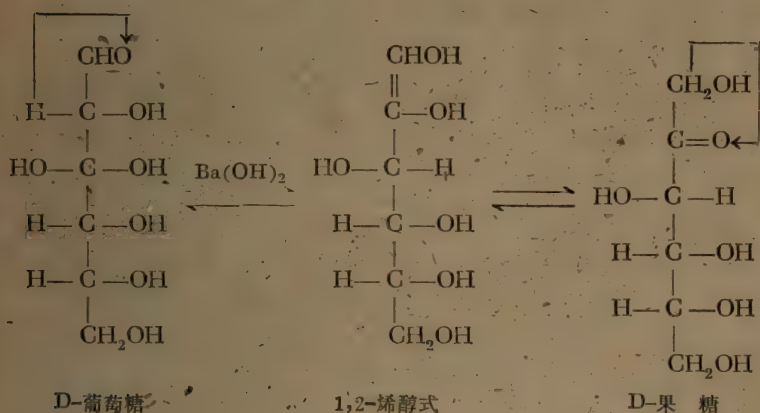
4. 硷对于單糖的作用 單糖好像弱酸，它在  $18^{\circ}$  时的离解常数与弱酸的离解常数比較如下：

醋酸 $1.8 \times 10^{-5}$	葡萄糖 $6.6 \times 10^{-13}$
酪酸 $1.5 \times 10^{-5}$	果糖 $9.0 \times 10^{-13}$
乳酸 $1.4 \times 10^{-4}$	半乳糖 $5.2 \times 10^{-13}$
硼酸 $1.7 \times 10^{-9}$	甘露糖 $10.9 \times 10^{-13}$

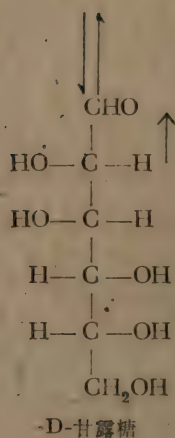
$(H^{+} + H_2BO_3)$

(1) 弱硷对單糖的作用 單糖溶液在弱硷影响之下，易引起分子重排現象。如將氫氧化鋇或氫氧化鈣溶液加于葡萄糖溶液中，經若干時間以后，作用达到平衡状态，此时平衡混合物中含有 D-葡萄糖、D-果糖和 D-甘露糖。

弱硷对甘露糖或果糖溶液作用时，也可看到同样的情况。这些相互变化要經過一种中間型式，即上面几种己糖的烯醇式：







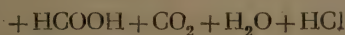
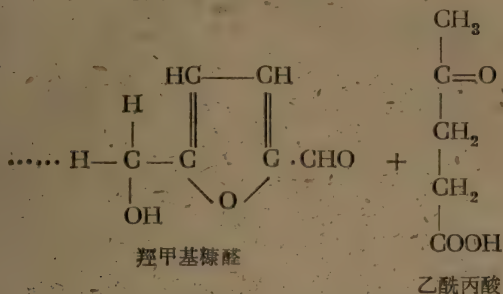
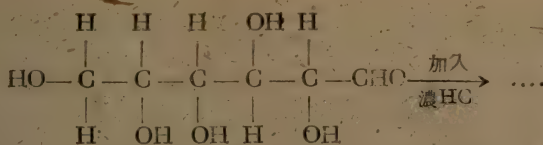
在适当的酶的影响下，各种糖在植物内极易相互转化。

(2) 强硷对单糖的作用 所有单糖在强硷溶液中都不稳定而易分解为各种不同的物质。葡萄糖、果糖、半乳糖等溶液加入强硷溶液后即变成棕黄色，而且有焦糖的味道。如果加热则变化加速，溶液很快地变成棕色或黄色。硷越强变化也越快。

假如当强硷溶液（浓度不太大）加入糖溶液中时通入空气，则棕色不会发现，但却发生氧化作用。氧化产物主要为多种有机酸类。在缺氧状态下，单糖可分裂成多种化合物，根据莱夫(Nef)的意见，葡萄糖的分解可能得 116 种化合物。

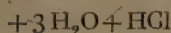
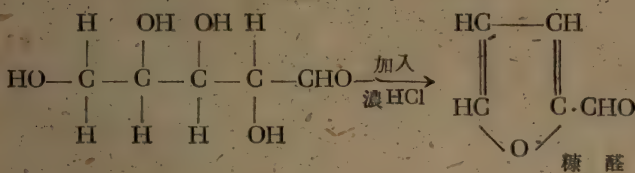
5. 酸对单糖的作用 无氧化性的稀酸如盐酸与硫酸对于单糖无影响，但浓酸则不然。不过单糖在浓酸中分解较在硷中为慢，而且分解不完全，所以中间产物可以分离出来。

当强酸加入己糖溶液并煮沸时，己糖即进行分解而得羧酸、二氧化碳、乙酰丙酸以及少量羟甲基糠醛，其反应式如下：



蟻 酸

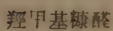
若戊糖受同样的处理，则会脱水而产生多量糠醛，其反应式如下：



糠醛与羧甲基糠醛能与某些酚类作用而生成有颜色的缩合物，利用这种性质可以检定糖，区分戊糖与己糖以及鉴别醛糖与酮糖。兹列举数种糖的颜色反应如下：

莫利西试验 (Molisch's test)：这是检定糖的最普通方法，当作用的结果为负时，说明在作用液中不含有糖，若结果为正，则说明作用液中可能含有糖。

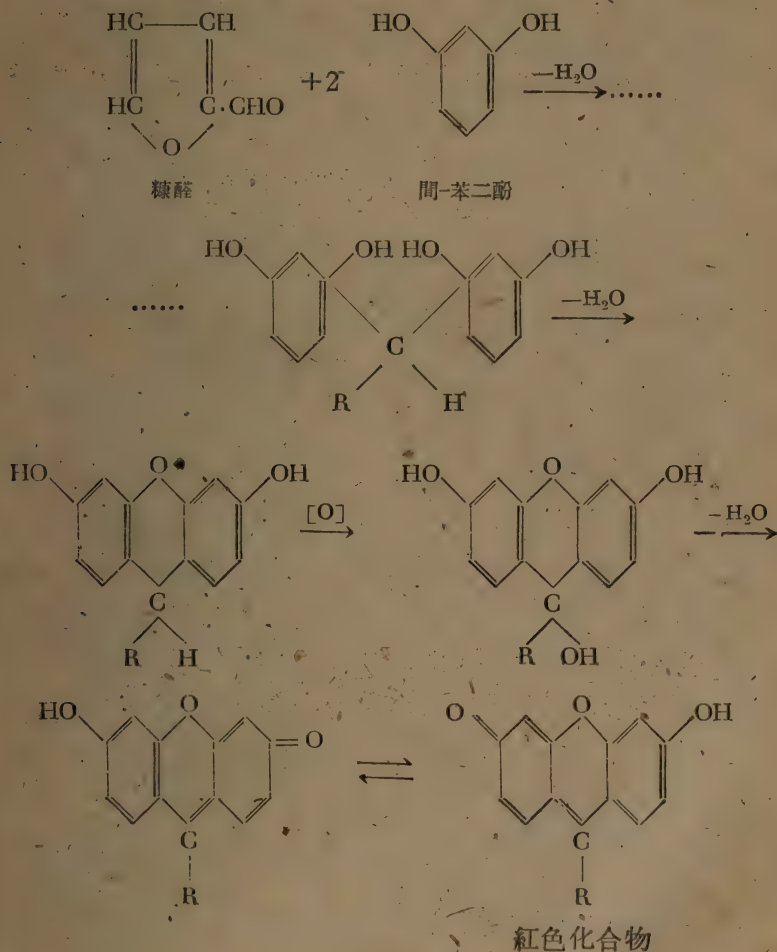
在此试验中所用的酚类化合物为  $\alpha$ -萘酚，它与糖的脱水产物（糠醛、羧甲基糠醛），构成紫色物质，其作用方式如下：





西利万諾夫試驗 (Seliwanoff's test): 这是較專用的試驗, 是树脂酚 (即間-苯二酚) 与鹽酸对于糖的作用。当試驗的糖为酮糖 (如果糖) 时, 迅即显出一种紅色, 如系醛糖 (如葡萄糖) 則所呈之紅色極淺且呈色所需時間較長。据此性質可以鑑別醛糖与酮糖。

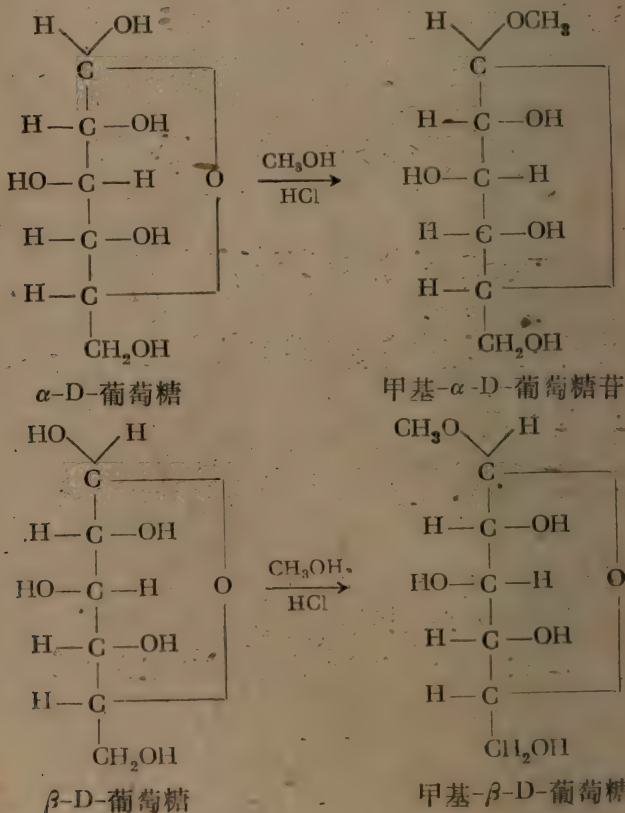
树脂酚与糠醛 (或羥甲基糠醛) 的作用假想如下:



用于区分戊糖与己糖的试验有多倫 (Tollen) 氏籐黄酚 (即对称苯三酚) 试验 (戊糖——紅色, 己糖——黃色) 及貝 (Bial) 氏地衣酚 (即对称甲基苯二酚) 试验 (戊糖——綠藍色, 己糖——櫻紅色)。

6. 生成糖苷的作用 單糖能和一分子醇作用形成縮醛式衍生物名糖苷。由于單糖有  $\alpha$ -与  $\beta$ -式两种环状結構, 因此生成的糖苷也有  $\alpha$ -与  $\beta$ -式两种。葡萄糖和醇作用生成葡萄糖苷, 果糖生成果糖苷, 其它單糖分別生成各該糖的糖苷。

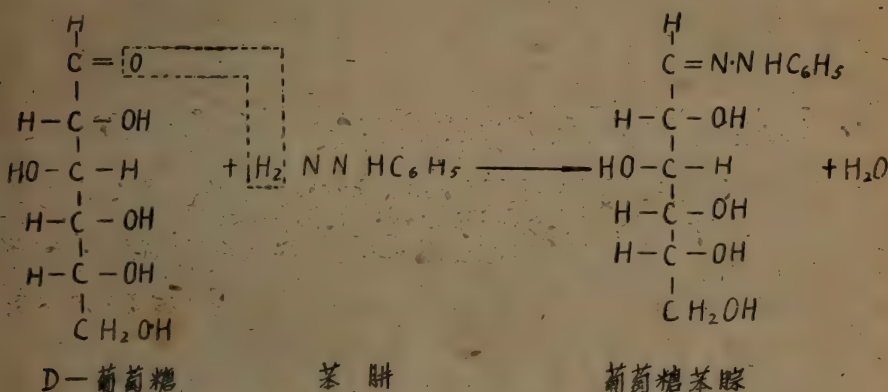
例: 葡萄糖与甲醇的作用如下:



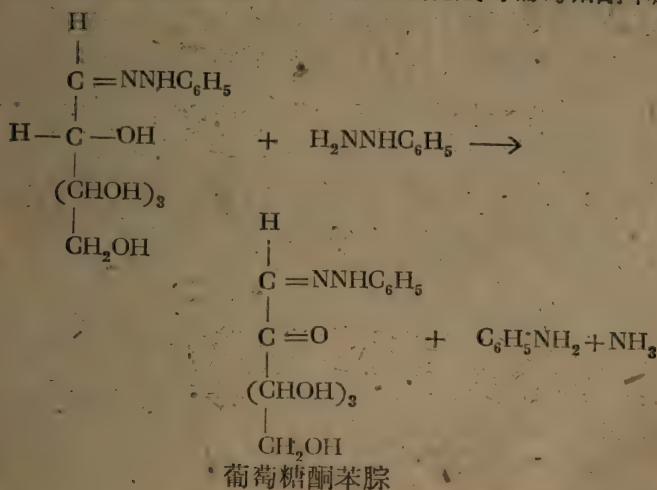
$\alpha$ -与  $\beta$ -甲基糖苷是糖苷中最简单的化合物，自然界存在的糖苷则复杂得多。

7. 糖脎的生成 单糖具有自由羰基，能与3分子苯肼作用而产生糖脎，其作用步骤如下：

(1) 以葡萄糖为例，1分子葡萄糖先与1分子苯肼缩合成为苯腙。

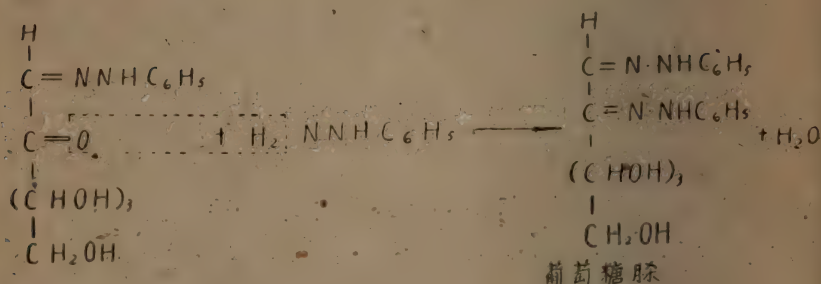


(2) 葡萄糖苯腙再被1分子苯肼氧化成为葡萄糖酮苯腙。





(3) 葡萄糖酮苯腙再与另 1 分子苯肼縮合，即生成葡萄糖脒。



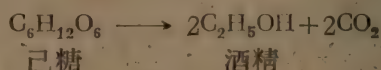
果糖、甘露糖与葡萄糖生成同一种脒。由此可証明此三种糖脒第三碳原子以下的構造完全相同。

果糖作用时是先由第二碳原子的羰基与苯肼縮合成脒，然后第一碳原子的羟基被苯肼氧化成羰基，最后再与苯肼縮成果糖脒。

糖脒为黄色結晶体，难溶于水。各种糖所生成的糖脒結晶形状与熔点都不相同，因此成脒作用常用以鑑定各种不同的糖。

8. 成醇發酵（酒精發酵） 己糖經酵母中的發酵酶作用而产生酒精和二氧化碳的作用称为成醇發酵。

己糖中 D-葡萄糖、D-果糖、D-甘露糖都易受酵母的作用而發酵，唯 D-半乳糖極难發酵。这些己糖的左系異構物以及其它己糖、戊糖均不能受酵母的作用而發酵。酒精發酵的总反应式如下：



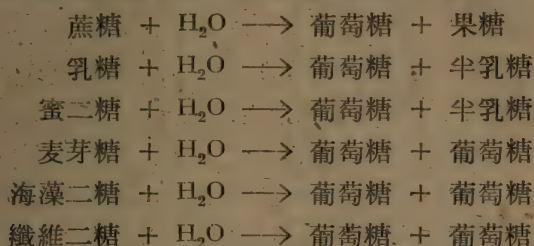
事实上，發酵过程非常复杂，要經過一系列的中間产物。

### 第三节 二糖的化学

二糖是由兩分子單糖通过一單糖的苷羟基与另一單糖的一个

羟基相互結合并脫去 1 分子水而形成，所以二糖也是一类糖苷。二糖可能由两个己糖結合而成（这类的二糖在自然界中最普遍），也可能由两个戊糖或者一个己糖与一个戊糖結合而成。它們与酸共同加热或在适当酶的作用下即行水解而形成兩分子單糖。

最重要且最普遍的二糖以及其水解結果如下：



从上面可以看出，麦芽糖、纖維二糖与海藻二糖虽是性質不同的二糖，但却由同一單糖構成。这三种二糖的性質之所以不同是由于：組成这三种二糖的葡萄糖的立体異構型式不同，有为  $\alpha$ -型，有为  $\beta$ -型。或葡萄糖分子互相結合的方式不同，有为  $\text{C}_1-\text{C}_4$  連結，有为  $\text{C}_1-\text{C}_1$  連結。

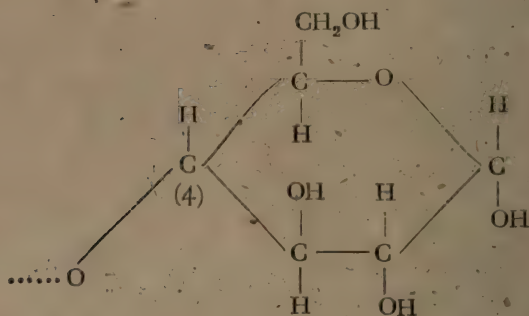
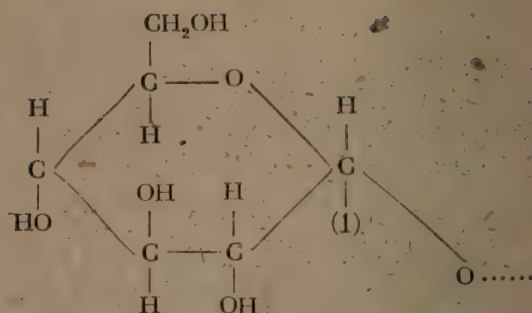
單糖分子互相結合的方式的不同对于二糖的很多特性，特别是还原能力有着很大的影响。單糖的还原能力是由于分子內有游离的羰基(苷羟基)存在，因此，如果两个單糖相結合时，其中一單糖的苷羟基仍旧是游离的，那么这种二糖便能还原費林氏溶液，例如麦芽糖、乳糖与纖維二糖便是有还原性的二糖。如果两个單糖是借双方苷羟基相結合，那么这种二糖便不能还原費林氏溶液，海藻二糖与蔗糖便是無还原性的二糖。

具有还原性的二糖，由于含有一个游离的苷羟基，所以在溶液內有变旋光作用。

## 一、麦 芽 糖

麦芽糖是淀粉經淀粉酶或酸水解后的生成物。麦芽糖大量含于發芽的谷粒特别是麦芽中。

麦芽糖的結構式如下：

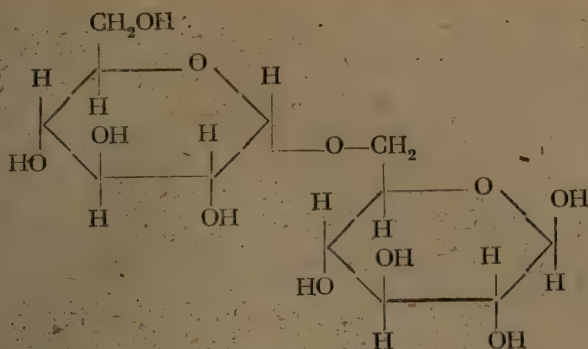


4- $\alpha$ -D-葡萄糖-1- $\alpha$ -D-葡萄糖苷

由于麦芽糖分子内有一个游离的苷羟基，故能还原费林氏溶液，而且在水溶液中有变旋光现象。它在水溶液中的比旋光度为 $+136^\circ$ ，能与苯肼作用形成糖脎。不过麦芽糖的发酵必先经过水解作用分解为葡萄糖后才能被酵母发酵。

淀粉经  $\alpha$ -淀粉酶作用后，常得到少量的异麦芽糖。如蜡质玉蜀黍淀粉经米曲霉或麦芽中  $\alpha$ -淀粉酶作用后，其水解产物中含有 1.5% 异麦芽糖，其结构式如下：





異麦芽糖

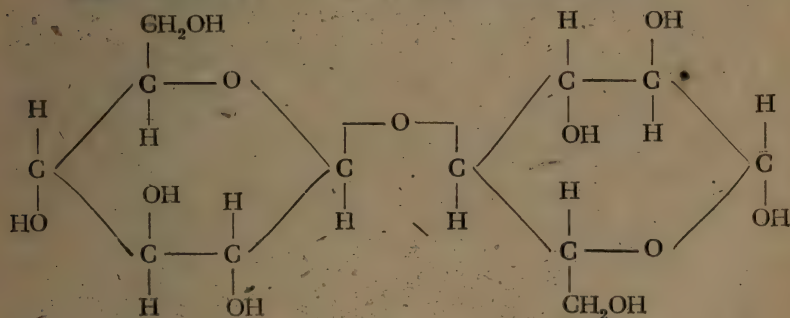
(6- $\alpha$ -D-葡萄糖-1- $\beta$ -D-葡萄糖苷)

異麦芽糖為不發酵性糖。它在水中的比旋光度為  $[\alpha]_D^{25} = +127.6^\circ$ 。當它轉變成八醋酸鹽晶体時，熔點為  $175^\circ\text{C}$ ，比旋光度為  $[\alpha]_D^{25} = +37$  (在氯仿中)。

## 二、纖維二糖

纖維二糖是纖維素的主要構成單位，水解纖維素可得到纖維二糖。纖維二糖與麦芽糖相同，由兩個 D-葡萄糖通過  $\text{C}_1-\text{C}_4$  相連，它與麦芽糖的區別是纖維二糖為  $\beta$ -糖苷。

纖維二糖由兩個  $\beta$ -D-葡萄糖組成，結構式如下：



纖維二糖

4- $\beta$ -D-葡萄糖- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷

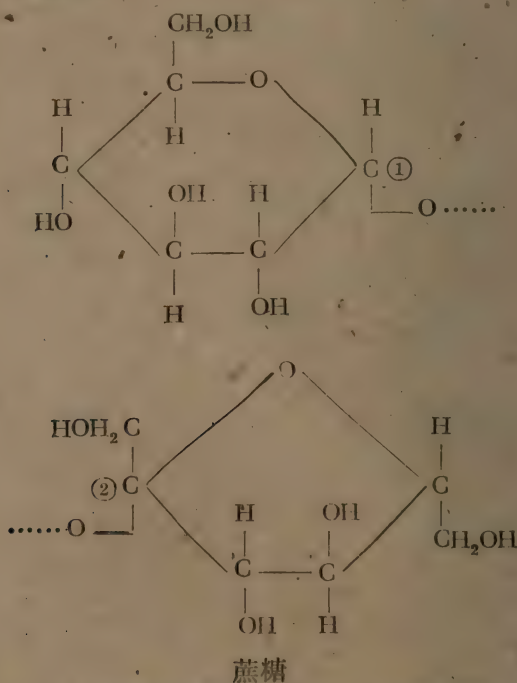
因为纖維二糖的分子內具有游离的苷羟基，所以能还原費林氏溶液，并且在水溶液中有变旋光现象。其水溶液的比旋光度为  $+35.2^\circ$ 。纖維二糖不为酵母所發酵。

### 三、蔗糖（甘蔗糖、甜菜糖）

在所有的二糖之中以蔗糖为最重要，这是因为它極其广泛地分布于自然界（如植物的叶、莖、种子、果实和根內），同时在植物的糖代謝上起着重要作用的緣故。

蔗糖不仅是主要的光合作用产物和高等植物中普遍的成分，也是糖貯藏和积聚的主要形式。它在人类营养上起着很大的作用。甜菜与甘蔗是制糖工業中制取蔗糖的主要原料。

蔗糖的結構式如下：



1- $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖苷-2- $\beta$ -D-呋喃果糖苷

蔗糖不含游离的苷羟基，所以它無还原能力，在水溶液中沒有变旋光作用。其水溶液的比旋光度为  $+66.5^{\circ}$ 。它的結晶呈大的單斜晶体。蔗糖不与苯肼作用。酵母可使它發酵。不过發酵之前，必須經過水解作用。

蔗糖在酸溶液中極易水解，其水解速度比麦芽糖或乳糖約快 1000 倍。在蔗糖酶（轉化酶）作用下蔗糖同样發生水解作用。蔗糖經水解后，形成 1 个葡萄糖分子与 6 个果糖分子的混合物，称为轉化糖。蔗糖原具右旋性，經水解后变为左旋性。

蔗糖加热到  $200^{\circ}\text{C}$  时，得棕黑色的焦糖，这种焦糖是釀酒和制醬油常用的着色剂。

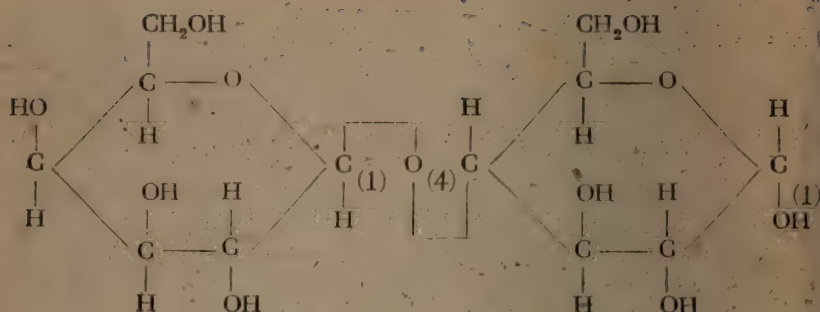
#### 四、乳 糖

● 乳糖是哺乳类动物乳汁內主要的糖，也是乳嬰食物中唯一的糖。牛乳含乳糖約 4%，人乳含 5~7%。高等植物中不含乳糖。

乳糖在动物体内受腸液中乳糖分解酶的作用即分解而生成 1 个的葡萄糖分子与 1 个半乳糖分子，如使之与酸液共同加热，亦起同样变化。乳糖在胃內不象蔗糖易消化，且因較难溶解，故对胃壁無不良的刺激性。多食乳糖可促进腸中有益細菌的产生，有助腸的消化。乳糖分解时所得的半乳糖是幼小的哺乳动物在迅速生長时期腦及神經組織所必需的。由此可知乳糖在动物营养上的重要性。

乳糖的結構式如下：





4- $\alpha$ -D-葡萄糖-1- $\beta$ -D-半乳糖苷  
乳糖

乳糖具有游离的苷羟基，所以能还原费林氏溶液，在水溶液内有变旋光现象。其水溶液的比旋光度为  $+55.3^\circ$ 。乳糖不为酵母作用，但乳酸菌则能使之起乳酸发酵。

#### 第四节 多糖的化学

多糖是由很多分子的单糖脱水缩合而成。它们的分子都很大，在水溶液中不可能形成真溶液，只能形成胶态溶液（纤维素除外）。多糖没有甜味，亦无还原性。多糖有旋转偏光的能力，但无变旋光现象。

高分子多糖对动、植物的新陈代谢，人类和动物的营养以及某些工业部门中都起着很大的作用。

植物体内贮藏的物质中以多糖类分布最广。对于植物来说，贮藏着分子较大而且处于胶体状态的多糖类是有好处的，因为它们的累积并不会过度地提高细胞中的渗透压（种子逐渐干燥时所提高的渗透压比多糖类的累积所提高的渗透压还要大些），在这点上，二糖类亦较单糖类为优，因为当它们溶液的百分比（指重量）一样时，单位容积内，二糖类溶液的分子数要比单糖类溶液的分子数少二分之一，因此其所产生的渗透压亦差不多较单糖类小二分之一。这个事实可帮助说明：在贮藏器官中，单糖类的分

布較二糖類和多糖類為少的緣故。

將各種有機基例如甲基  $\text{CH}_3$ -或乙酰基  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ -引入多糖分子中的方法，對於研究多糖的化學結構有着極其重要的作用。如果在緩和的條件下，將糖甲基化與乙酰基化，可以獲得多糖的甲基與乙酰基衍生物的製品。這些製品的純度要比原始物質的純度高得多。同時，將甲基與乙酰基引入多糖分子中可以幫助鑑定構成這種多糖的單糖結構以及連接各單糖殘基的化學鍵的性質。研究高分子多糖最重要的方法是多糖的局部酸水解或酶水解。例如借緩和的酸水解方法証明了纖維二糖是纖維素的基本結構單位。借酶之助証明了麥芽糖是淀粉的主要構成單位。

## 一、分 類

根據多糖的組成成分把它分類如下：

### (一) 戊糖膠( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ ) $_x$

大多蘊藏於草本植物(如稻草、麥杆)的莖部和樹木的幹部以及許多種子的殼皮(如薯蕷)內，天然存在的主要戊糖膠有下面兩種。

1. 阿拉伯糖膠 是由阿拉伯糖組成的多糖，例如桃膠、櫻桃膠和阿拉伯糖膠。

2. 木糖膠 是由木糖組成的多糖，存在於禾谷類作物的莖稈內(如稻草和麥秆約含25%)，穗軸內(如玉米芯約含30%)，各類種子的谷皮內(如向日葵殼、棉子殼和薯蕷約含20~30%)，以及大多數的木材內(松木約含10~11%，樺木約含23~26%)。

### (二) 己糖膠( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) $_n$

1. 葡萄糖膠 是由葡萄糖組成的多糖，例如淀粉、糊精、纖維素和糖元。

2. 半乳糖膠 是由半乳糖組成的多糖，例如洋菜。

3. 果糖膠 是由果糖組成的多糖，例如菊糖。

4. 甘露糖膠 是由甘露糖組成的多糖，例如酵母膠。

### (三) 混合多糖

这类多糖的組成成分有戊糖、己糖及糖醛酸等，例如树膠、粘質、半纖維素和果膠物質。

## 二、淀 粉

植物貯藏的糖类，以淀粉含量最多而且分布最广。植物的种子和地下貯藏器官往往充滿了淀粉。例如禾谷类籽粒中約含有50~80%的淀粉，塊莖及塊根內可能含达30%。茲將数种作物籽粒和地下貯藏器官中的淀粉含量列表如下。各品种淀粉含量的差別常很大。

表 4-3 数种作物中的淀粉含量  
(以干物計)

作物名称	淀粉含量 (%)	作物名称	淀粉含量 (%)
禾谷类籽粒		豆类籽粒	
稻	76~79	豌豆	58
小麦	75~78	蚕豆	49
大麦	56~66	菜豆	53
高粱	77	綠豆	59
玉蜀黍	73	紅豆	58
黍	60	地下貯藏器官(湿基)	
燕麦	67	甘薯	29
		馬鈴薯	16
		藕	6

在植物內淀粉成顆粒状态存在，淀粉粒可分为簡單的与复合的两种：簡單淀粉粒为均匀的形成物（如馬鈴薯、小麦、黑麦等的淀粉粒）；复合淀粉粒是由較小的微粒結合而成的（如稻与燕麦的淀粉粒）。不过谷类作物淀粉粒的形式不是單純的，例如，小麦除含有簡單淀粉粒外，也含有复合淀粉粒。又如，燕麦所含的淀粉粒虽然大部分为复合淀粉粒，但也夾有簡單淀粉粒。



淀粉来源不同时,在性質上有所差異,通常以淀粉顆粒大小、形狀、在水中糊化的溫度以及在各种溶剂中膨脹的速度等来区分。

由于不同来源的淀粉,其物理性質与化学組成有所区别,因此常將其来源冠于名称的前面,例如:从玉米制得的淀粉名之为玉米淀粉,从馬鈴薯及香蕉制得的淀粉,分別名之为馬鈴薯淀粉与香蕉淀粉。

### (一) 淀粉顆粒的一般特性

淀粉大都是以顆粒状态存在于植物的莖、叶、果实、塊莖、根等部分,在某些苔蘚植物体内它們呈無晶形的非顆粒形狀。

淀粉顆粒不溶于冷水和酒精中。在热水中却能大大地膨脹。它的比重很大,平均为 1.5,所以当生淀粉的悬浮液放置时,它很易沉淀出来,工業上常利用这个原理来精制淀粉。

用偏光显微鏡研究淀粉粒时,發現淀粉粒具有双折射現象,这說明淀粉粒是結晶体。X-射綫的研究亦証明淀粉确实具有晶狀結構。在淀粉中所含的一部分水,亦即是晶体結構中的一部分,当其中水分全部除去时,則顆粒从結晶形改变为無定形。

淀粉来源不同时,其顆粒大小与形狀也各異,一般淀粉顆粒呈卵形、球形或不規則的形狀;其大小(直徑)介于 0.002~0.15 毫米之間。馬鈴薯的淀粉顆粒最大,稻、蕎麦的淀粉顆粒最小。

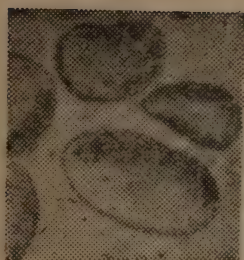
在显微鏡下極易辨别各种淀粉粒的特有形狀,以檢驗产品中是否攙有杂物(例如,檢驗小麦粉中是否攙有玉米粉或大米粉)。

在小麦、玉米、米以及其它谷物中,淀粉顆粒是被一薄層蛋白質所圍繞。在甘薯和馬鈴薯中淀粉顆粒則是悬浮在細胞內。

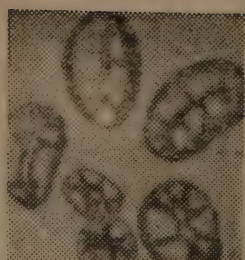
在大多数的淀粉顆粒上可以看到一个斑点或者由两个或較多的綫(或折痕)所形成的交叉点,这种点很可能是顆粒的中心或核,顆粒即圍繞着它而發育。

### (二) 淀粉顆粒在水中的表現

在冷水中,淀粉不能溶解,但能稍稍地膨脹起来。在热水中



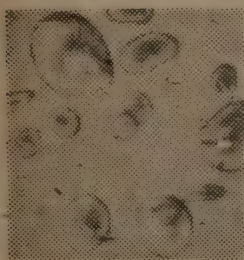
馬鈴薯



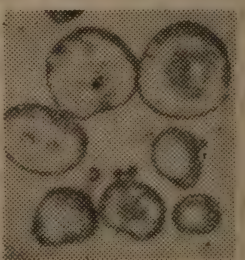
大豆



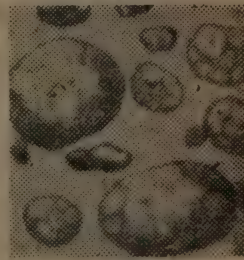
葛粉



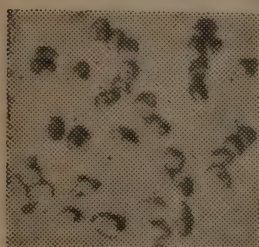
裸麥



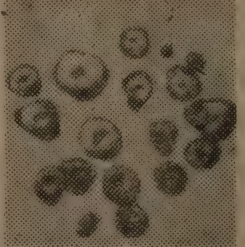
大麥



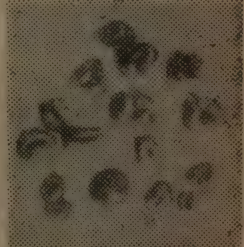
燕麥



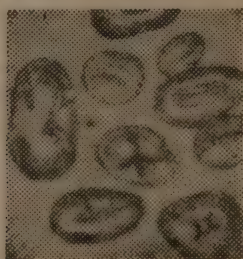
蕎麥



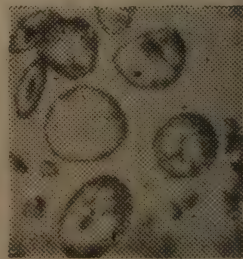
玉米



米



豌豆



小麥

圖 4-1 各种来源的淀粉顆粒

表 4-4

淀粉顆粒的大小及糊化溫度

来 源		大 小 范 圍 ( $\mu$ )	平 均 大 小 ( $\mu$ )	糊 化 溫 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
小	麦	2~38	20~22	53~64
馬	鈴 薯	15~100	33	62~68
玉	米	4~26	15	64~71
	米	3~9	5	65~73
珍	珠 粉	5~36	20	69~70
葛	粉	7~75	30~45	75~78
甘	薯	15~55	25~50	82~83

淀粉顆粒膨脹得很多，糊化而得淀粉糊。这种在水中加热糊化为淀粉重要性質之一。各种淀粉糊化开始的溫度不相同（參閱上表），可以用以鑑別各种制品。

在自然狀態下，淀粉顆粒与大气中的水汽呈平衡狀態。一般淀粉在普通情況下約含有 12~20% 的水分，这常因品种而不同。例如，玉米淀粉的水分約为 12%，馬鈴薯淀粉的水分約为 20%。

当加热淀粉顆粒的水悬浮液时，它經過三种不同的情况而煮成糊狀物。最初是慢慢地并可逆性地吸水分，此时悬浮液的粘度虽未显著改变，但已有些微的膨脹發生。此时將之冷却并干燥，顆粒保持其特有的外形，而無改变，双折射現象也保持不变。其后，在一定溫度时，約为  $65^{\circ}\text{C}$ （各种淀粉的溫度不同），淀粉經過不可逆地突然很快的吸收大量水分后，膨脹到原始容积的百倍以上，粘度增加很大。此时將之冷却并观察其外形，改变很大，大多数已失去其双折射現象，并有少量淀粉分子从顆粒中扩散入于溶液（可用稀碘液处理远心分离后的清液而觀察之）。最后当溫度繼續升高，淀粉顆粒变成無形狀空囊，大部分的可溶淀粉浸出。含有很少数量淀粉的悬浮液能为膨脹的顆粒空囊充滿，当冷却时形成坚硬的凝膠。

在水中，淀粉顆粒的膨脹是决定于淀粉分子对水分子的亲和力，在开始可逆性地吸收水分时，水分子單純地浸入凹处有間隙



的地方，并为淀粉所暴露出的亲水基所束縛。为了使膨脹很順利地进行，淀粉分子彼此間必須分离开来（在膠狀体的淀粉溶液中所含的不是淀粉的單独分子，而是由大量淀粉分子所組成的微粒），亦即維持相鄰分子間連系的許多联結鍵必須断裂，而水分子固定到此活躍点上。此时淀粉分子能进一步水化，并且向各方向移动（此过程是不可逆的）。破坏淀粉分子間联結鍵所需的能决定于該鍵存在的数目，亦即視分子羣靠近的情况与連系在一起的程度。联結在一起的程度越大，則用以分离这些分子所需的能亦愈大，并且它膨脹所受的阻力也愈大，所以不同型的淀粉其糊化溫度便有所差異。

### （三）淀粉顆粒的組成

淀粉經分析以后得知其元素組成为： $C_{44.4\%}$ ， $H_{6.2\%}$ ， $O_{49.4\%}$ 。1811年克洽夫(Kirchoff)氏用硫酸加入于淀粉水溶液，作用后得葡萄糖而其产量为110%，因此說明淀粉組成可以用 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 实验式来表示。

工業上生产的淀粉不是純粹的，除淀粉外尚含有少量的矿物质，約占0.2%到0.7%，矿物质中以磷酸为主要成分。

磷酸在某些淀粉中（如玉蜀黍、小麦、稻的淀粉）只是一种混杂物（它們以卵磷脂类的化合物状态存在），可以用热水与酒精浸出法將它們除去，如馬鈴薯淀粉，磷酸是借酯鍵与糖的部分相結合。馬鈴薯淀粉中有这种磷酸鍵存在是由下面的事实証实的：即当馬鈴薯淀粉經酸水解或酶水解时可获得葡萄糖-1-磷酸酯。在淀粉內也有一些高分子的脂肪酸——軟脂酸与硬脂酸等，其含量达0.6%，这些脂肪酸可以用中性有机溶剂（例如甲醇）把它們浸出。因此它們是吸附在淀粉的多糖部分上的。

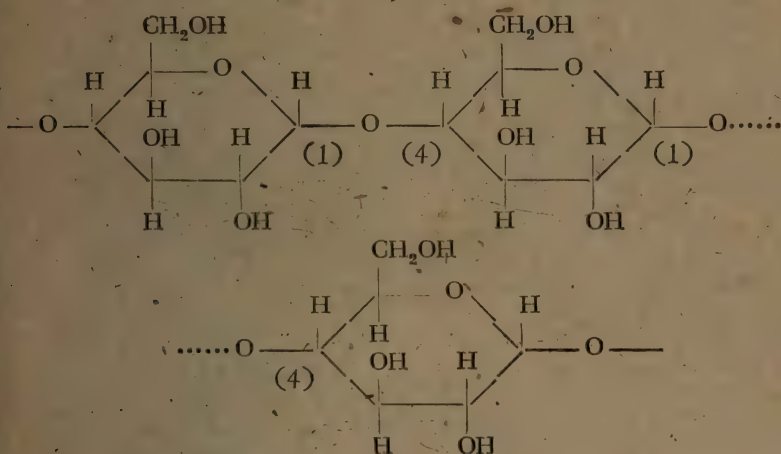
淀粉的多糖部分是由两种物理与化学性質不同的多糖——直鏈淀粉与枝鏈淀粉所組成。

### （四）直鏈淀粉与枝鏈淀粉

1. 性質 直鏈淀粉極易溶解于热水中，并形成粘度較低的

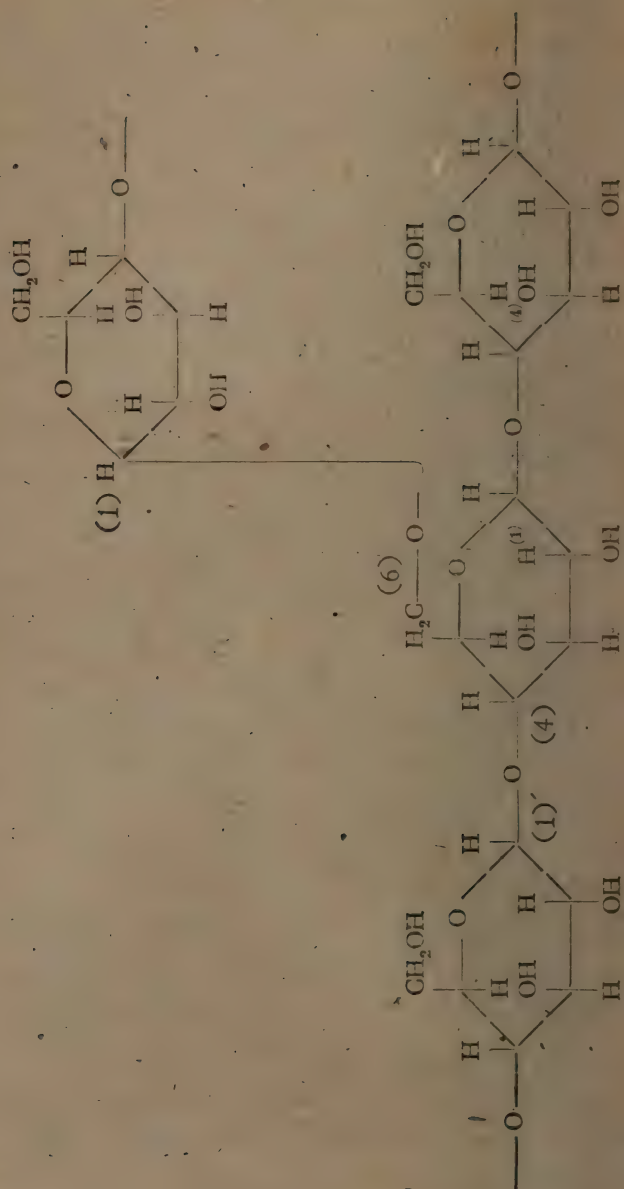
溶液。枝鏈淀粉只有在加壓并加热的条件下始能溶解于水，而形成非常粘滯的溶液。直鏈淀粉的分子量介乎 50,000~160,000 之間，而枝鏈淀粉的分子量約为 400,000。直鏈淀粉的溶液非常不稳定，靜置时即析出晶形沉淀。枝鏈淀粉則相反，它能形成極具稳定的溶液。

2. 結構：近年来由于化学的及物理化学的研究，推知直鏈淀粉与枝鏈淀粉兩部分的分子結構是極其差異的。直鏈淀粉的分子似与纖維素相类似，由不分枝的葡萄糖鏈所構成，約含有 250~980 个葡萄糖殘基。在直鏈淀粉的分子中，这些葡萄糖殘基是以糖苷鍵在第一与第四碳原子間相連接，其形式如下：



枝鏈淀粉分子却如同糖元一样，由很多分枝的葡萄糖鏈向各方面扩展所構成，每个枝鏈平均約含 15~18 个葡萄糖殘基，而在主鏈上每兩個枝鏈的間隔（即分枝点与分枝点之間的距离）平均約为 8~9 个葡萄糖殘基。枝鏈的数目約为 50~70 个。

在枝鏈淀粉的分子內，这些葡萄糖殘基不仅以糖苷鍵在第一与第四碳原子之間相結合，而且有以糖苷鍵在第一与第六碳原子之間相結合，因此便形成分枝狀結構，其圖式如下：





直鏈淀粉与枝鏈淀粉分子的形狀如下圖所示。



圖 4-2 直鏈淀粉与枝鏈淀粉分子構造的圖解

直鏈淀粉長鏈上与枝鏈淀粉短鏈上葡萄糖殘基都是盤繞成螺旋狀，每一个螺旋圈含有 6 个葡萄糖殘基其圖形如下：

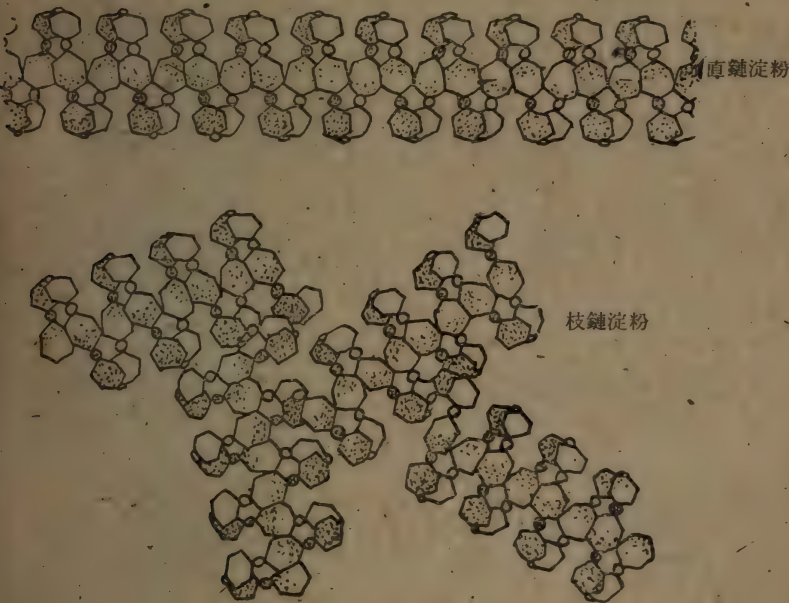


圖 4-3 直鏈淀粉与枝鏈淀粉上葡萄糖殘基的螺旋排狀列

3. 兩者在几种作物內的含量 近年来已研究出測定直鏈淀粉和枝鏈淀粉的方法，并且已測定出各种植物內直鏈淀粉和枝鏈淀粉的含量。其中最重要的方法有下列几种：

(1) 用热水 (60~80°C) 提取直鏈淀粉。当直鏈淀粉扩散出来以后，可以用离心法將枝鏈淀粉除去。

(2) 用丁醇或其他醇类使直鏈淀粉自溶液中沉淀出来。在这种情况下直鏈淀粉是与沉淀剂形成不溶性的分子复合物。

(3) 利用直鏈淀粉在纖維素土的选择吸附作用而与枝鏈淀粉分离。

用上述方法分析各种淀粉时得出如下結果：

表 4-5 各种淀粉中直鏈淀粉的含量

淀 粉	直鏈淀粉 (%)	淀 粉	直鏈淀粉 (%)
米	17	馬 鈴 薯	22
糯 米	0	香 蕉	21
玉 蜀 黍	23	苹 果	25
糯 玉 蜀 黍	0	百 合	31
小 麦	24	豌豆(光滑)	30
甘 薯	18	晚 豆(皺)	98
木 薯	17		

在淀粉顆粒內，直鏈淀粉与枝鏈淀粉的含量因植物品种的不同（如皺粒豌豆或圓粒豌豆；一般玉蜀黍或糯玉蜀黍）以及淀粉在植物內所处部位的不同（如存在于馬鈴薯的塊莖或叶中）而有差別。上表中一般玉蜀黍含直鏈淀粉量为23%，另一品种糯玉蜀黍却不含直鏈淀粉。

#### (五) 淀粉与碘的反应

很久以前大家就知道淀粉与碘作用可以生成深藍色。关于該颜色化合物生成的机理，大家的意見頗不一致。

汉斯 (Hanes) 氏的假說是广大研究者所承認的，他假定淀粉

与淀粉-碘复合物是一种螺旋狀結構。在淀粉-碘复合物中，碘分子处于由葡萄糖殘基所形成的螺旋圈內，每一个完整的螺旋圈束縛1个碘分子。若糊精的分子由少于6个葡萄糖殘基組成时，因它沒有能力形成一个完整的螺旋圈，故不能与碘液呈色。

淀粉糖吸附碘的量很多，約为其本身重量的20%左右。

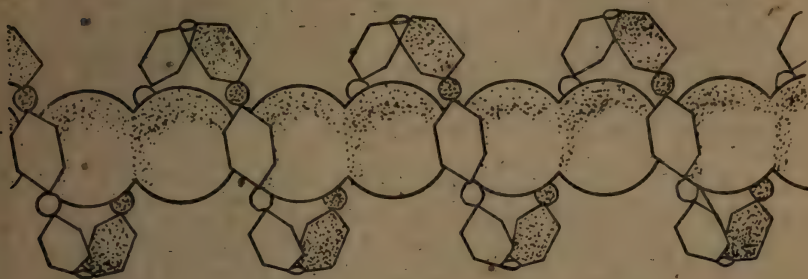


圖 4-4 在藍色的淀粉-碘复合物上，碘分子处于螺旋体的中央，淀粉糖中每六个葡萄糖殘基取得1分子碘。

当淀粉-碘分散液加热时(約  $70^{\circ}\text{C}$ )，螺旋圈即伸展开来，螺旋体与碘的联結被打破，因此顏色消逝。

直鏈淀粉与碘的呈藍色反应，随其鏈的長短而異。当它的鏈長少于6个葡萄糖殘基时不示顏色；含葡萄糖为8~12个时呈紅色；当鏈長达30~50个葡萄糖殘基时即呈藍色。

枝鏈淀粉与碘呈藍紫色反应。

多糖的分枝程度不同，它与碘所形成的复合物顏色亦異，可能从藍色經藍紫、紅而到棕色。如表4—6。

#### (六) 淀粉的水解作用

淀粉与酸共同煮沸，發生水解作用，最后变为葡萄糖。淀粉与酸緩和地作用时(如7.5% HCl 在室溫下放置7日)即形成所謂“可溶性淀粉”，这种淀粉在实验室內时常应用。

在淀粉酶作用时由于霉菌、細菌、發芽种子、唾液与胰腺分



表 4-6

名 称	平均分枝数/100个葡萄糖分子	碘 复 合 物 颜 色
直鏈淀粉	0	深藍色
枝鏈淀粉	4	淺藍紫色
从淀粉得到的剩余糊精*	9	淺紅色
糖元	9	棕紅色
从糖元得到的剩余糊精*	18	淺棕色

\* 經  $\beta$ -麦芽淀粉酶除去側鏈后剩余的界限糊精。

表 4-7

淀粉糖与淀粉膠的主要区别

淀 粉 糖	淀 粉 膠
1. 分子为直鏈 2. 分子量达160,000 3. 不含磷 4. 遇碘呈藍色反应 5. 完全被 $\beta$ -淀粉酶分解(?) 6. 易老化(溶液放置时易生成晶形沉淀)。 7. X-綫圖形为結晶形	1. 分子为枝鏈 2. 分子量达400,000 3. 塊根、塊莖淀粉含磷0.06~0.09% 4. 遇碘呈藍紫色反应 5. 約60%被 $\beta$ -淀粉酶分解 6. 老化慢(溶液放置过程甚稳定)。 7. X-綫圖形为無定形的

泌液的淀粉酶作用不同，因而淀粉分解后的最后产物亦異（形成麦芽糖、糊精、葡萄糖）。

無論用酸或酶水解淀粉，絕大多數都不能立刻达到最終产物，而要經過一系列的中間产物，这些中間产物是分子量不同的各种膠态物質——糊精。但受到根霉及黑曲霉的淀粉酶作用时，則直接生成大量葡萄糖。

在淀粉水解时，开始形成的糊精，其分子大小和特性均与淀粉無大区别，遇碘时呈現藍色或紫色。其后，糊精的分子量便逐漸降低，而还原費林氏溶液的能力逐漸增加，遇碘时变成紅褐色或紅色，最后便不再与碘起作用。根据糊精的特性可將糊精分成

下列数种:

1. 淀粉糊精为白色粉末, 遇碘溶液时呈紫蓝色, 可溶于25%酒精内, 在酒精浓度为40%时便沉淀, 淀粉糊精的比旋光度介于 $[\alpha]_D^{20} = +190^\circ$ 与 $+196^\circ$ 之間。

2. 紅糊精遇碘时呈紅褐色, 溶于55%的酒精内, 但酒精的浓度为65%时即沉淀, 紅糊精的比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = +194^\circ$ 。

3. 無色糊精遇碘时不显色, 可溶于70%的酒精中, 当酒精蒸餾时即形成球狀晶体, 比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = +192^\circ$ 。

4. 麦芽糖糊精与碘不起作用, 酒精也不能使它沉淀,  $[\alpha]_D^{20} = +181^\circ$ 到 $+183^\circ$ 。

將淀粉加热至 $180 \sim 200^\circ\text{C}$ 时, 亦可得到糊精。

环狀糊精淀粉受到軟化芽胞杆菌(*Bac. macerans*)作用而获得25%沒有还原性的麦芽糖, 容易結晶, 这是由6个葡萄糖基組成的 $\alpha$ -环狀糊精, 或由7个葡萄糖基組成的 $\beta$ -环狀糊精。碘都不使它們着色, 淀粉酶也不能作用, 酸將环切断时, 酶可以分解成麦芽糖或葡萄糖。

### 三、糖元 (肝糖)

糖元也是由葡萄糖構成的多糖。1856年哥罗德別納尔(Claude Bernard)于动物肝臟中發現, 因而名之为肝糖。它是动物体内貯藏的营养素, 相当于植物的淀粉, 所以过去称之为动物淀粉。

糖元存在于各种动物的器官及組織中, 而以肝臟和肌肉組織中最多。在天然状态, 糖元是与清蛋白束縛在一起的。糖元亦存在于高等植物如甜玉蜀黍的籽粒内。在微生物如細菌、酵母和霉菌細胞中也都含有糖元, 这是微生物的一种貯藏的营养物質。

糖元經酸或酶水解时, 其最終产物为 $\alpha$ -D-葡萄糖, 其中間产物为糊精及麦芽糖。在糖元水解产物中發現有磷酸酯, 因此得知糖元也含有磷酸。

糖元具有下面的構造(圖 4-5)。

圖中字母 A 處的葡萄糖含有游离半縮醛羥基，它是鏈的“醛”端，亦即是还原端。糖元具有枝鏈，分枝的地方是由一个鏈上葡萄糖殘基第六碳原子与另一鏈上葡萄糖殘基第一碳原子相結合，亦即为  $\alpha$ -1,6 相結合。

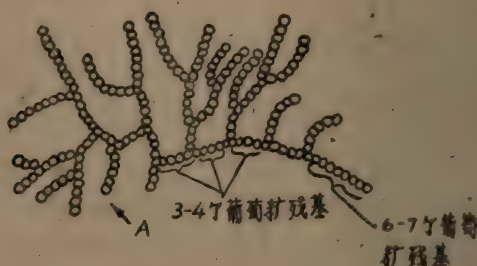


圖 4-5 糖元分子結構的圖解

糖元分子邊緣的直鏈各段(从端点到分枝点)較其分子內分枝点之間的各段为長。邊緣的直鏈各段含有 6~7 个葡萄糖殘基，而分枝点之間的各段只有 3~4 个葡萄糖殘基。糖元分子是多糖中分枝最多、構造最緊密的。根据滲透压的測定，糖元的分子量約在 1,000,000~2,000,000 之間，其分子近似球形。

糖元为白色無定形的粉末，易溶于热水，形成乳狀膠态溶液，而不成糊狀，与碘作用时呈紅色。它为光学活性物質，其溶液有强右旋性  $[\alpha]_D^{20} = +197^\circ$ ，無还原性。糖元溶液中加入酒精，糖元即沉淀出来。

#### 四、纖維素

纖維素也屬於葡萄糖膠，它是  $\beta$ -D-葡萄糖直綫形的聚合体。

纖維素是構成高等植物細胞壁的主要物質，在动物界仅存于被囊动物中。在許多貝壳及蝸牛中存在着的所謂“动物纖維素”与



植物纖維素是同一种物質。

纖維素在植物界分布極廣，在所有的有机物中占第一位。木質部內纖維素的含量達 50% 以上，棉花纖維中纖維素的含量達 90% 以上。它在種子的營養組織中最少（常常少於 1%）。植物中的纖維素都與其它物質，例如半纖維素、木素、果膠物質等混合而存在。不過在自然界也可找到差不多呈純粹狀態的纖維素，例如，苧麻的韌皮纖維及棉花纖維等。

### （一）組成與結構

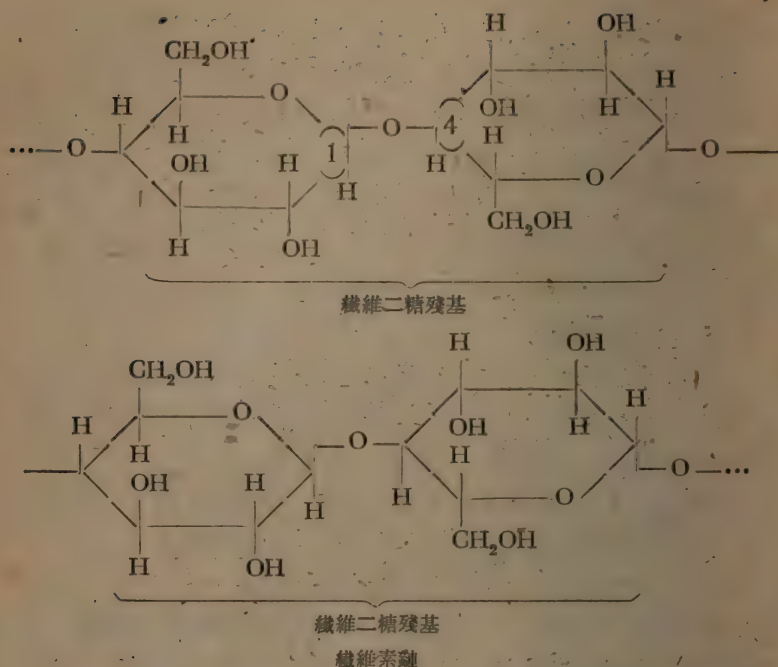
早年派茵(Payen)氏將纖維素作元素分析後，得知其中碳、氫、氧之比與在淀粉中的相同，因此假想纖維素與淀粉是同分異構體。現已証實其實驗式為  $C_6H_{10}O_5$ 。

纖維素與濃硫酸（72%  $H_2SO_4$ ）共同煮沸時即完全分解而得  $\beta$ -D-葡萄糖，由此可知纖維素是由 D-葡萄糖所組成。

纖維素經較弱的水解時可獲得纖維二糖。

當纖維素或纖維素三醋酸鹽進行乙酰化水解時即得纖維二糖八醋酸鹽的結晶（此結晶有部分不溶於乙酰化水解液體，因此其中部分可以結晶而免於進一步的分裂）。該項二糖不是由所形成的 D-葡萄糖逆轉而合成的，因為當純的 D-葡萄糖在乙酰化水解情況下並不能形成二糖，因此大家認為在纖維素分子中也有纖維二糖的 1,4- $\beta$ -D-葡萄糖苷鍵存在。

關於纖維素的微細結構，借 X-射線的研究，推知其內含長約 10.3Å 的基體，恰相當於一個二糖分子，頗與纖維素分解不完全時所得到的纖維二糖相符合，故可認為纖維素的長形分子是由纖維二糖週期的結合而組成，如下所示：



在这个式子中所写的是構成纖維素的 $\beta$ -D-葡萄糖的立体式。因为單糖的殘基以第一及第四碳原子的主原子价互相結合，而这两个碳原子上的羟基处于反型的位置，故可假定：为了實現每对葡萄糖分子的空間最大接近性，其中的一个分子对于另一个分子要相对的迴轉 $180^\circ$ ，因此原子团 $\text{-CH}_2\text{OH}$ 互相交替地配置在鏈的上面和下面。

借X-射綫的照射分析，确定纖維素的分子呈絲狀，这些絲狀分子联合成束，称为微膠粒（膠束），每一个微膠粒約由60个纖維素分子所組成。微膠粒的粗細达 $50\sim 150\text{\AA}$ ，每20个或較多的微膠粒連結成更大的束，叫做小纖維，其長为 $300\sim 500\text{\AA}$ 之間（ $\text{\AA}=1\times 10^{-8}$ 厘米）。由小纖維構成真正的纖維。

这些纖維素分子借氫鍵連結成微膠粒。氫鍵是由纖維素的羟基与纖維素所吸附的水分子所形成，第4—6圖表示纖維素分子

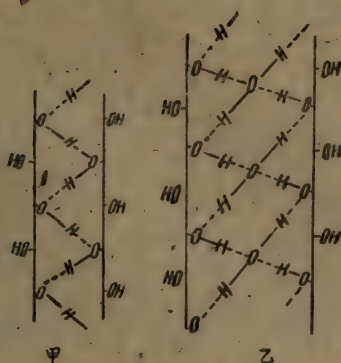


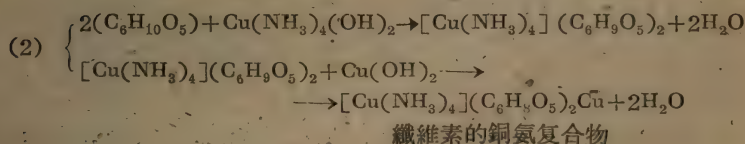
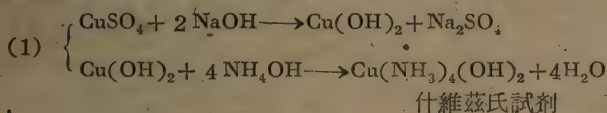
圖 4-6 干纖維素 (甲) 与湿纖維素 (乙) 的平行分子間氫鍵的圖解

間氫鍵的圖示。

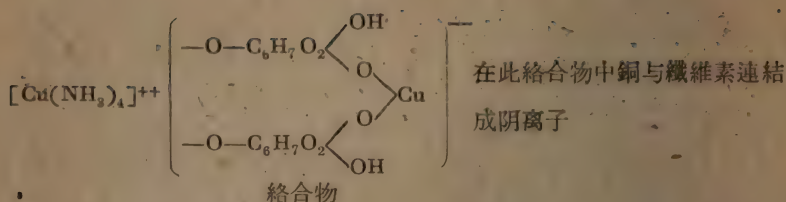
普通化学鍵的堅固性比氫鍵大 18~19 倍。但由于纖維素微膠粒中氫鍵的數目很多，所以纖維素微膠粒也十分堅固。

## (二) 性質

纖維素与其它多糖相同，对水也有一种亲和力，其正常水汽含量为 8~9% 左右。由于纖維素的細微結構間有一种很强的力量使它們聚集在一起，因此它不溶解于水及中性液体。假如有一种液体能破坏纖維素鏈間連結的鍵，并能与該鏈化合以防止它們的再度連結，那么纖維素才会溶解該液体內。什維茲 (Schweitzers) 氏試剂 (氫氧化銅的氨水溶液) 便是这样的一种液体，它是纖維素的特殊溶剂，其作用如下：

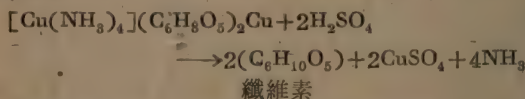






此絡合物形成時，其作用基似乎是 *D*-葡萄糖分子上的第二及第三碳原子上的羥基。

如加強酸於上述的絡合物溶液中，則纖維素會再沉澱出來，其作用如下：



纖維素的分子量至今尚未準確的確定。因為纖維素的來源不同或測定的方法不同，所得的分子量也不相同。不過由下表可以說明每個纖維素的鏈約含 1,400~10,000 個葡萄糖殘基。

表 4-8 各種不同來源的纖維素的分子量

纖維素的來源	測定分子量的方法	分 子 量	鏈內葡萄糖殘基的數量
棉	根據溶液粘度來測量	330,000	2,020
苧麻		430,000	2,660
云杉木材		220,000	1,360
棉	用沉降速度法來測量	150,000~500,000	1,000~3,000
苧麻		1,840,000	11,300

纖維素無還原性亦不與碘作用。

在植物體中，纖維素一旦形成，即不再被利用，這說明它不是一種貯藏的食物。當植物死亡後，在特殊細菌的作用下，纖維素可以被分解。

纖維素分子內具有游離羥基，該羥基可被某種基所取代（如

甲基-CH<sub>3</sub> 或乙酰基 -CH<sub>3</sub>CO)同时形成酯键。纖維素的这些酯类在研究纖維素的構造方面起着很大的作用。

### (三) 纖維素的酸水解作用

纖維素经过初步酸水解，其产品为纖維糊精；进一步水解則可得到纖維己糖、纖維四糖或纖維二糖等断片；若完全水解，最后便得到葡萄糖。

人的腸胃道不能消化纖維素，反芻动物可以消化它，因为在反芻动物的胃內有一些特殊的細菌，这些細菌能分泌纖維素酶而使纖維素水解。

表 4-9

农副产物中纖維素的含量

(以绝对干物質計)

名 称	碧 綠	稻 草	麦 稈	玉 米 芯	向日葵壳	棉子壳
纖維素含量(%)	36	35	34	36	39	47

## 五、菊 糖

在各种植物的根、莖及种子中，尤其是菊科植物的塊根和葱蒜的鱗莖內，蘊蓄着 D-果糖聚合体（果糖膠——由果糖組成的多糖）。它們具有与淀粉同样的功用，为一种貯藏的糖。

近年来，由于农业化学家在植物体内寻找淀粉合成时的中間产物而發現大麦植株、黑麦莖、未成熟的大麦、小麦及黑麦种子中也含有果糖膠。例如，根据克列托維奇的材料，在黑麦籽粒成熟的最初几个阶段中，果糖膠的含量占干物質的 30%，随着籽粒的成熟，果糖膠即逐漸轉化为淀粉。

果糖膠在植物体内不止一种，1804 年罗斯 (Rose) 氏从植物中分离得到菊糖，这是第一个被發現的果糖膠。

菊糖在某数种植物中的含量如下：

菊芋 (Jerusalem artichoke) 65% (7 月份，時間不同含量

亦異)

大丽菊塊莖 17~18%

蒲公英根 17%

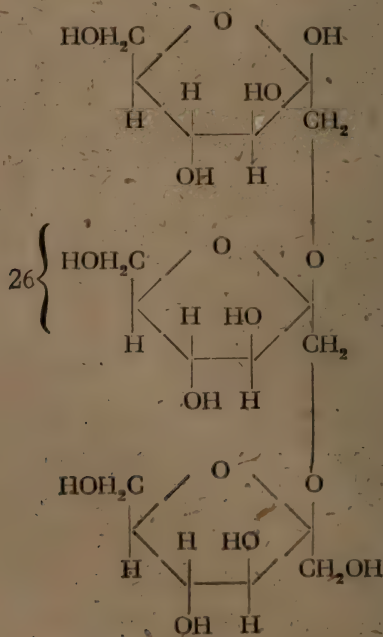
歐洲菊苣根 15~17%

菊苣的塊莖 17%

### (一) 組成與結構

菊糖是由呋喃果糖所形成的一種高分子多糖，其分子內的果糖殘基約為 28 個，它們以糖苷鍵在第一與第二碳原子間相連接。

當菊糖水解時，在其水解液中發現有 *D*-葡萄糖存在。根據分析結果，推知葡萄糖是在長鏈的末端，以蔗糖型的連接方式與果糖相連。菊糖分子的結構可用下式表示：



菊糖的鏈

• (在頂端可能有 1 個蔗糖殘基)



## (二) 性質

1. 菊糖为白色吸湿性粉末，無味道，易溶于热水成膠态溶液，加入酒精便会由水溶液中沉淀下来。
2. 菊糖具左旋性，其比旋光度为 $[\alpha]_D^{20} = -40^\circ$
3. 菊糖不与費林氏溶液作用，与碘也無呈色反应。
4. 在稀酸作用下，菊糖極易水解。

在植物、霉菌以及酵母內有菊糖酶，它能使菊糖水解成为果糖。

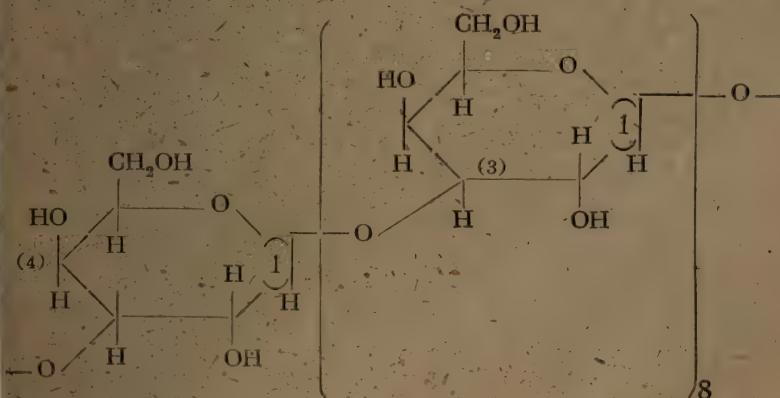
## 六、琼 膠

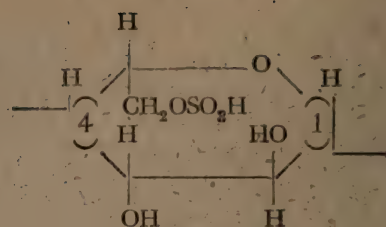
琼膠亦名洋菜，是石花菜屬的某些海藻內所含的一种高分子多糖——半乳糖膠。

琼膠的水溶液在室溫下能凝結成凝膠，所以在微生物学上常用来制备固体培养基，在食品工業中常用来制造果冻、果糕及果醬。

### (一) 組成与結構

琼膠是一种半乳糖膠，水解后除得半乳糖外，尚有硫及鈣。根据將琼膠甲基化并經水解而得的結果，推知琼膠結構的基本單位如下圖所示：





琼膠的結構單位

由上圖得知琼膠的結構單位是：9个以 $\beta$ -1,3位置連接的D-吡喃半乳糖与1个L-半乳糖借1,4位置相連，硫酸在L-半乳糖的C<sub>6</sub>上形成酯。琼膠分子是由若干个这种結構單位結合而成。

## (二) 性質

1. 琼膠是一种綫形的多糖，在冷水中不溶解但能吸收大量水分而膨脹。在热水中則能慢慢地溶解。

2. 濃度为1~2%的琼膠溶液在室溫下便能形成凝膠。

## 七、半纖維素

半纖維素中包括很多高分子多糖，这些多糖不溶于水，但可溶于硷溶液中。半纖維素与纖維素常存在一起，二者都是多糖，并且都是細胞壁的組成分，不过半纖維素能溶于硷溶液，并在植物体内酶的影响下發生分解，此与纖維素不同。半纖維素和淀粉相似之处，是它可以做为植物的貯备养料。

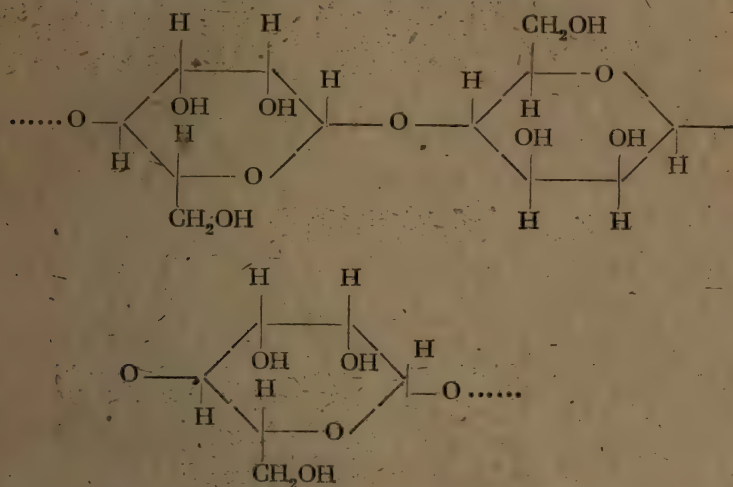
各研究工作者給予半纖維素的定义不尽相同，有些是將所有与纖維素連在一起的多糖称为半纖維素。而大多数研究者則認為凡陆地上植物除去纖維素及果膠物質外，所有不溶于水的細胞壁多糖(意即除去淀粉、植物汁液及滲出物)均应称之为半纖維素。

半纖維素比纖維素易被酸水解，各种半纖維素水解时分別产生甘露糖、半乳糖、阿拉伯糖和木糖，故相应地可称它們为甘露糖膠、半乳糖膠、阿拉伯糖膠和木糖膠。

甘露糖膠：栗子树、桑树、松柏树的干木及叶中，棕树、椰

子树（植物象牙）等种子的硬壳内，酵母细胞中以及青霉菌的菌丝分泌液中都有甘露糖胶存在。

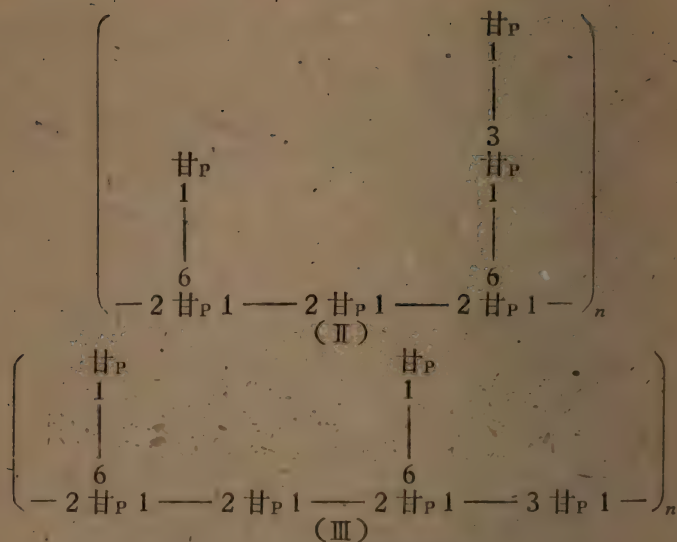
在椰子外壳内存在的甘露糖胶，是由 D-甘露糖通过  $\beta$ -1,4 型式连接而组成的线形结构，其结构式如下：



从酵母细胞膜中分离出来的甘露糖胶（酵母胶），也是由 D-甘露糖残基所组成，不过它的结构不是线形而是分枝的。根据将酵母胶甲基化并经过水解而得的结果，哈瓦斯(Haworth)氏等提出下列三种可能的结构式：



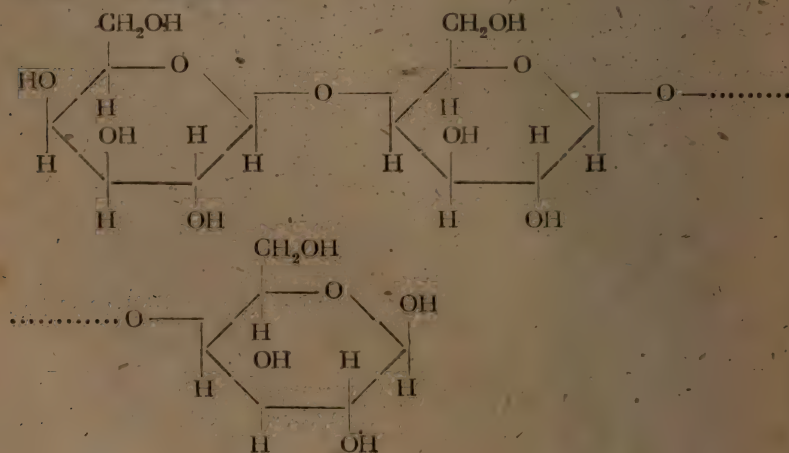




式中：甘<sub>P</sub> 表示 D-吡喃甘露糖殘基

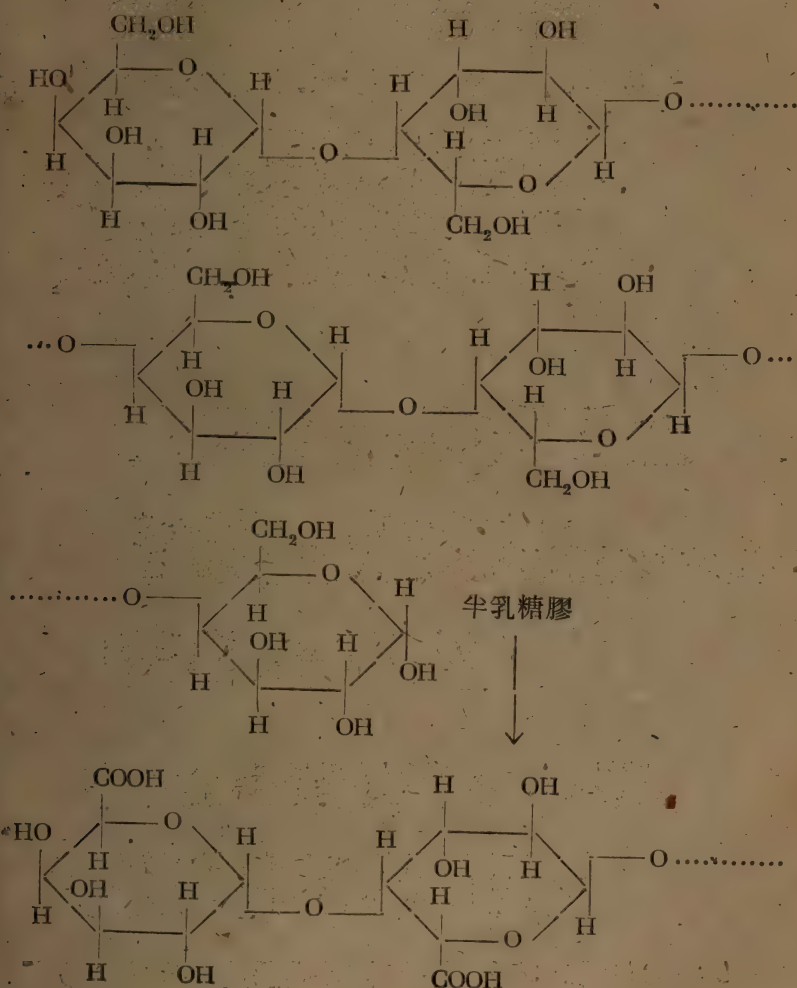
$$n=30-60$$

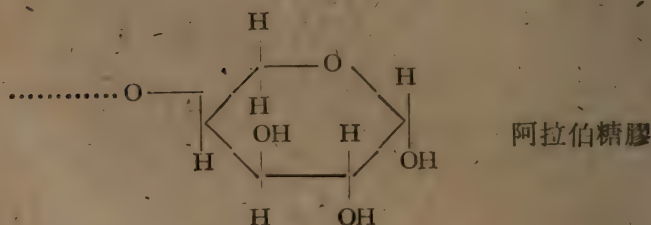
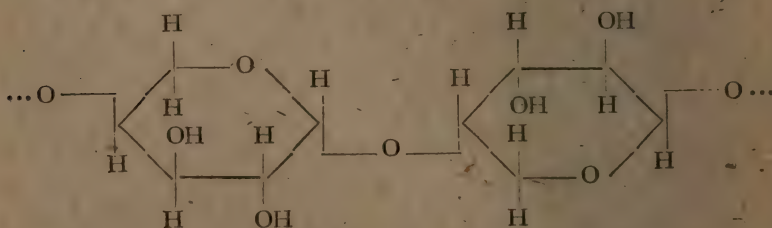
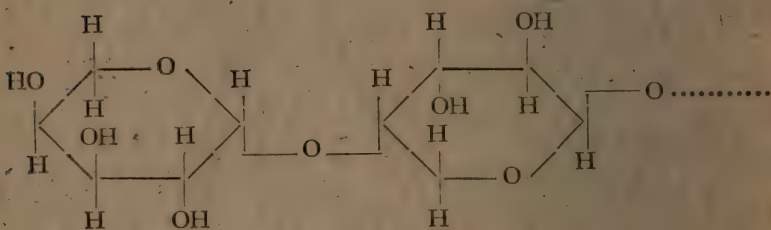
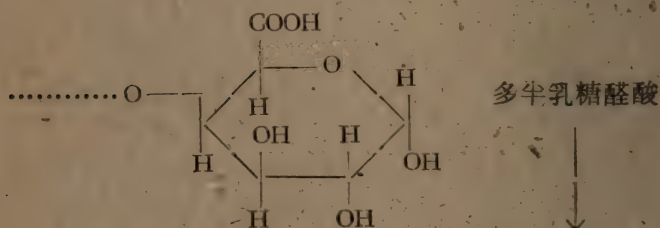
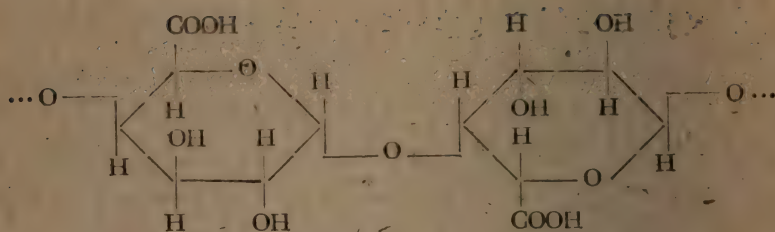
半乳糖膠：在植物界甚普遍，是植物木質部和很多種子的細胞壁的組成成分。含于羽扁豆種子內的半乳糖膠是這類多糖的典型代表，其結構式如下：



式中 1 分子半乳糖膠約含有 120 个吡喃式半乳糖殘基。

植物体内的半乳糖膠可能極易轉化为相应的多糖醛酸，而后者又能繼續变成戊糖膠。这些变化的第一阶段是半乳糖膠氧化成多半乳糖醛酸。第二阶段为多半乳糖醛酸脫去羧基而形成阿拉伯糖膠。这些变化的圖解如下：





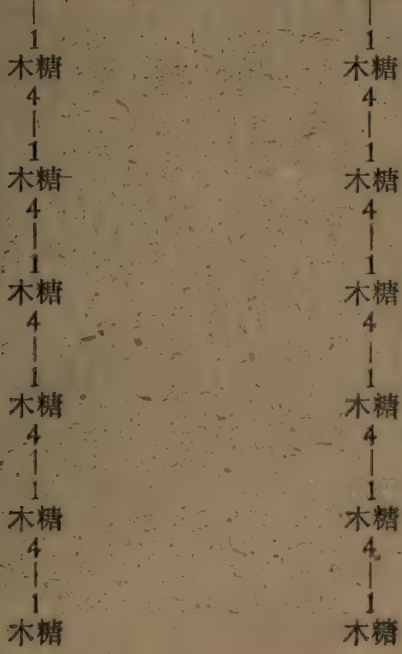


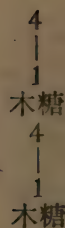
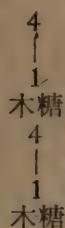
木糖膠大量含于囊秆內(达28%)、木質部內(櫟樹木質部內达25%)与植物纖維內。此外,半纖維素水解时常产生糖类的混合物。如大麦粒半纖維素水解时常获得阿拉伯糖与木糖,这种半纖維素乃为阿拉伯糖膠——木糖膠。

在某些植物組織內含有甲基戊糖膠,加酸水解时便产生甲基戊糖。

还有很多半纖維素除含有戊糖膠外,尚含有多糖醛酸。多糖醛酸水解时能形成糖醛酸。这些多糖醛酸半纖維素或含有葡萄糖醛酸与木糖,或含有半乳糖醛酸与阿拉伯糖。例如小麦稈所含有的半纖維素乃由糖醛酸、阿拉伯糖与木糖按1:1:23的比例組成。玉蜀黍穗軸內所含的半纖維素是5.1%葡萄糖醛酸与94.8%木糖所組成。糖醛酸大概是呈甲酯态含于半纖維素分子中。多糖醛酸半纖維素分子構造的臆想圖解如下:

.....木糖—(甲基葡萄糖醛酸)—木糖—(甲基葡萄糖醛酸).....





### 多糖醛酸半纖維素 (支鏈的确实長度是变动的)

从各种植物中提取的半纖維素虽然在組成成分上有所差異，但它們却有許多共同的性質：

1. 溶于碱，比纖維素易为酸所水解。
2. 具有旋光性(在1~2%氫氧化鈉溶液中測定时为左旋性)。
3. 無还原性(因單糖的醛基連接在鏈上之故)。

含有多糖醛酸的半纖維素在被浸出前，不可能用硷滴定或使之酯化，因此設想它在細胞壁中，是通过羧基由酯鍵与其它成分束縛在一起的。

## 八、果膠物質

果膠物質是糖类性質的高分子化合物，存在于所有植物組織的細胞壁及細胞間層中，并大量含于漿果、果实、植物的塊莖与塊根內。

表 4-10

几种植物組織的果膠含量

来 源		果 膠 (%)
檸檬 薔 萃 甘 甜	汁	32
	中	10
	菜	16
	固 形	0.1
	皮 葡 萄 果 物 漿	25~30

細胞壁中的果膠物質與細胞間層中的果膠物質不同，后者是与鈣、鎂、鉄等形成鹽的形式存在，其中以鈣最多（当用稀硫酸处理时，細胞間層中發現有硫酸鈣結晶）；植物組織中不溶性的果膠酸鹽經草酸銨溶液处理后，可轉变成可溶性的果膠酸銨及草酸鈣，果膠酸銨可被提取而得。

在細胞間層中果膠酸鹽是做为膠着剂而將細胞連系在一起。例：苹果过熟时，細胞間層中果膠物質含量减少，薄膜細胞变松，而且彼此分离开来。

細胞壁中果膠物質是与其它細胞壁組成分特別是纖維素連系在一起，二者呈化合状态存在（原果膠中糖醛酸的羧基与纖維素行酯化作用），它們是用做为—層复盖物。

### （一）果膠物質在植物体中呈現几种形态

現將各种形态的命名分別叙述如下：

1. 果膠物質是指一类物質。它們都是复杂的膠狀糖的衍生物。这类物質含有很多以鏈狀化合的半乳糖醛酸殘基，即呈多半乳糖醛酸状态。此多半乳糖醛酸的羧基是部分与甲基酯化，部分形成鹽。

2. 原果膠是指不溶于水的果膠物質的母体，存在于植物細胞壁中与細胞壁的阿拉伯糖膠相結合着，經适当的水解产生果膠。

3. 果膠系指那些溶于水并具有各种甲基酯含量以及各种中和程度的果膠酸。它存在于植物的浸出液中。在适当情况下，果膠可以与糖和酸形成凝膠。

4. 果膠酸是指果膠物質中由膠狀的多半乳糖醛酸所組成的部分。它与果膠的區別就是在于它不含有甲基。果膠酸呈酸性，溶于水，能为鈣离子沉淀。

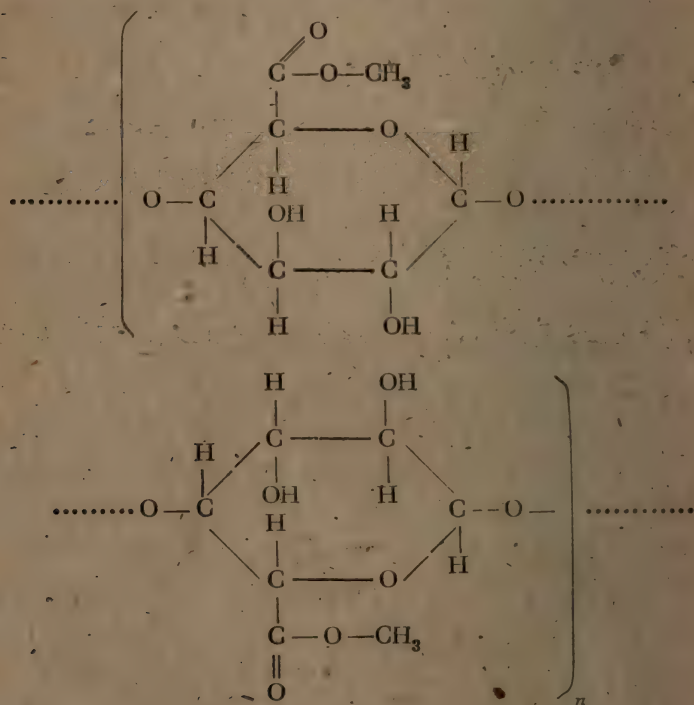
### （二）果膠物質的組成与結構

在植物內果膠物質呈不溶性的原果膠态存在。原果膠經稀酸处理或在特殊的酶——原果膠酶——作用下可以轉变为可溶性果



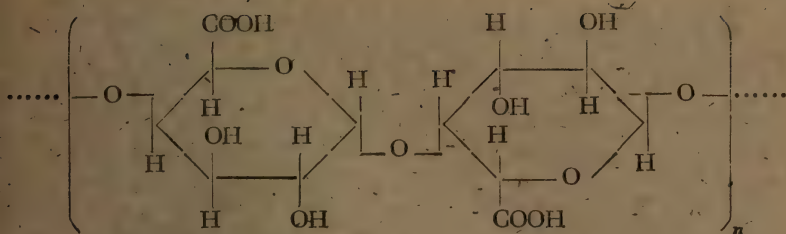
膠。

可溶性果膠是由半乳糖醛酸的殘基構成的一種多糖。半乳糖醛酸在果膠中成甲酯狀態。



來源不同的果膠，其凝膠化的能力，灰分的含量，甲氧基  $\text{CH}_3\text{O}-$  的含量亦各異。

可溶性果膠在稀鹼或果膠酶的作用下很容易脫去甲氧基，而形成甲醇與游离的果膠酸（即多半乳糖醛酸），果膠酸的結構可能如下：



### (三) 果膠物質的性質

1. 果膠物質的溶液具有膠體特性，布勒(Bonner)氏提出下列几点：

(1) 果膠物質是親水膠體，具有高度的負電荷，電荷大小隨游离羧基的數目而變更。

(2) 果膠溶膠與典型的親水溶膠不同，它們是由大的顆粒組成，而這些大的顆粒主要就是凝膠碎片。

2. 可溶性果膠遇乙醇或 50% 的丙酮時，即可從水溶液中沉淀出來。于果膠溶液中，加入酸與糖可以形成凝膠，這是果膠特有的、而且是很重要的一種特性。

3. 果膠酸易生成鹽類，這種鹽類稱為果膠酸鹽。果膠酸成鈣鹽時極易由溶液中沉淀，通常便利用這個反應來測定果膠物質的含量。

當鈣離子與不同鏈間的羧基相結合而且羧基數目很大時，鏈間的束縛力便很大，這樣結合後的鈣鹽極易從溶液中沉淀出來。

4. 果膠的分子量因其來源的不同而異。蘋果、梨、李等果實內的果膠分子量介於 25,000~35,000 之間；甜菜果膠的分子量介於 20,000~25,000 之間，甜橙果實中果膠的分子量為 40,000~50,000。

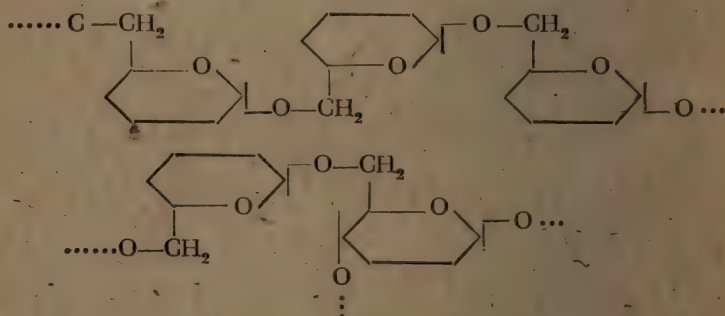
### (四) 凝膠的形成

當果膠(0.2~1.5%)與糖(65~70%的蔗糖或己糖)的熱溶液在 pH 3.1~3.5 時冷卻，它即成為一種透明的凝膠。此凝膠形成的機理如下：

果膠分散于水中成为一种負性电荷的亲水膠体，加糖入內减低果膠的稳定性(糖有去水作用打乱“果膠——水”平衡)，增加  $H^+$  可减少果膠上負电荷亦即更进一步打乱“果膠——水”平衡，結果凝膠形成，这种凝膠包含有很多个部分联合、部分水化的膠粒的分枝網。

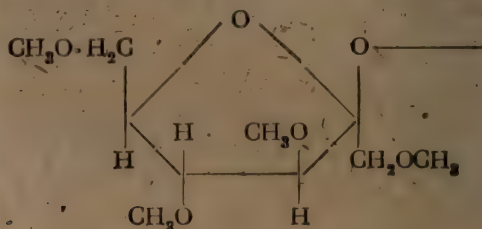
**細菌多糖** 細菌在發育过程中能产生大量的多糖，这些多糖或做为貯存的营养物質积聚在細胞內，或分布在細胞表面，形成有粘性的保护層，即所謂的荚膜。

細菌多糖的典型代表是葡萄糖膠，它們是腸膜狀串珠菌、唾液鏈球菌及牛鏈球菌从蔗糖合成的多糖。現將葡萄糖膠分子主鏈的結構圖示如下：

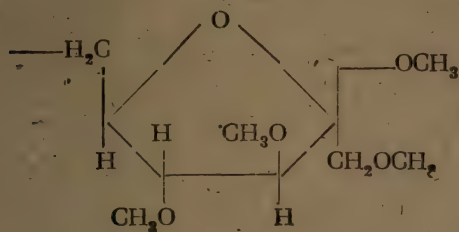
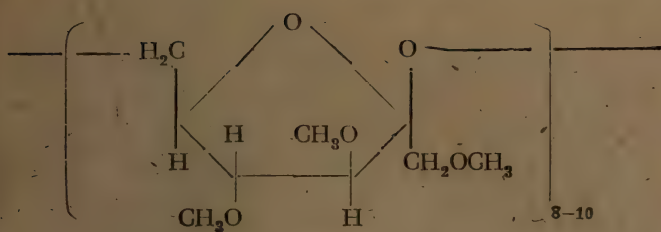


葡萄糖膠是水溶性多糖，水溶液比旋光度約  $+200^\circ$ ，分子量為 1,900,000 左右，其分子內的主鏈為綫形或分枝結構。葡萄糖膠的水解产物（分子量為 70,000~90,000）可用來代替血漿，所以近年來受到大家的重視。

唾液鏈球菌、枯草桿菌及薩氏黴霉能从蔗糖合成果糖膠。果糖膠的基本組成單位是呋喃果糖的甲氧基化殘基，現將其結構圖示如下：







# 糖 类

## 名詞对照表

中 文	俄 文	英 文
1. 糖类	Углеводы	Carbohydrates
2. 单糖类	Монозы 或 Моносахариды	Monosaccharides
3. 二糖类	Дисахариды	Disaccharides
4. 多糖类	Полиозы 或 Полисахариды	Polysaccharides
5. 醛糖	Альдоза	Aldose
6. 酮糖	Кетоза	Ketose
7. 戊糖	Пентоза	Pentose
8. 己糖	Гексоза	Hexose
9. 木糖	Ксилоза	Xylose
10. 阿拉伯糖	Арабиноза	Arabinose
11. 核糖	Рибоза	Ribose
12. 2-脱氧核糖	2-Дезоксирибоза	2-Desoxyribose
13. 葡萄糖	Глюкоза	Glucose
	Декстроза	Dextrose
14. 果糖	Фруктоза	Fructose
	Левулеза	Levulose
15. 半乳糖	Галактоза	Galactose
16. 甘露糖	Манноза	Mannose
17. 鼠李糖	Рамноза	Rhamnose
18. 还原糖	Восстанавливающие Сахара	Reducing sugar
19. 转化糖	Инвертный сахар	Invert sugar
20. 麦芽糖	Мальтоза	Maltose
21. 蔗糖	Сахароза	Sucrose

中 文	俄 文	英 文
22. 乳糖	Лактоза	Lactose
23. 蜜二糖	Мелибиоза	Melibiose
24. 纖維二糖	Целлобиоза	Cellobiose
25. 棉子糖	Рафиноза	Raffinose
26. 戊糖膠	Пентозан	Pantosan
27. 阿拉伯糖膠	Арабан	Araban
28. 木糖膠	Ксилан	Xylan
29. 己糖膠	Гексозан	Hexosan
30. 淀粉	Крахмал	Starch
31. 直鏈淀粉	Амилоза	Amylose
32. 枝鏈淀粉	Амилопектин	Amylopectin
33. 糊精	Декстрин	Dextrin
34. 糖元	Гликоген	Glycogen
35. 纖維素	Клетчатка	Cellulose
	Целлюлоза	
36. 甘露糖膠	Маннан	Mannan
37. 半乳糖膠	Галактан	Galactan
38. 琼膠 (洋菜)	Агар-агар	Agar-agar
39. 半纖維素	Гемицеллюлоза	Hemicellulose
40. 果膠物質	Пектиновые Вещества	Pectic Substances
41. 果膠	Пектин	Pectin
42. 糖苷	Гликозид	Glycoside
43. 葡萄糖酸	Глюконовая Кислота	Gluconic acid
44. 葡萄糖醛酸	Глюкуроновая Кислота	Glucuronic acid

## 第五章 脂类的化学

### 第一节 脂类的特征、在植物界的分布及其生理功用

#### 一、特征

脂类是自然界中的一大类物质，也是组成原生质的一类重要有机物质，包括脂肪（真脂）、蜡、磷脂、糖脂及固醇等。它们的元素组成除碳、氢、氧之外，有的也含磷和氮。

脂类包括脂肪与类脂肪两类物质，它们具有下列相同的特征，即：

1. 不溶于水而溶于脂溶剂，如乙醚、氯仿、苯及丙酮等。
2. 是由脂肪酸与醇所生成的酯或类酯物。
3. 能被生物体所利用。

凡具备上述三种性质的物质均属于脂类；若缺少其中任何一种，都不能称为脂类。

#### 二、分布

在植物体内，脂类化合物以两种形式存在：

1. 体脂脂肪形式 这是做为细胞原生质的组成成分存在于植物体内，它们多半为类脂肪物质。在细胞原生质中，脂类不是以脂肪滴的形式存在，而是与蛋白质疏松结合成为复杂化合物（脂蛋白）。

2. 贮存脂肪形式 植物体内的脂肪主要是集中地贮存在果



实和种子中。在一些重要作物的种子及果实内，脂的平均含量如表 5-1。

表 5-1 几种作物种子及果实内油的含量  
(占干重)

作物	含油量(%)	作物	含油量(%)
大豆(种子)	10.0~25.0	稻(谷粒)	1.3~2.4
花生(种仁)	40.2~60.7	小麦(谷粒)	1.6~2.6
芝麻(种子)	46.2~61.0	大麦(谷粒)	1.7~4.6
向日葵(种仁)	40.0~67.8	小米(谷粒)	3.1~3.9
核桃(种仁)	60.0~74.0	豌豆(种子)	0.7~1.9
棉子(种仁)	31.5~44.5	菜豆(种子)	0.7~3.7
板栗(种仁)	4.5	油桐(种仁)	47.8~68.9
玉米(谷粒)	3.0~9.0	蓖麻(种仁)	50.7~72.0
茴香(种子)	10.0~28.0		

某些微生物的油脂含量很高，可用以生产油脂。例如，乳霉菌(*Oospora lactis*)含油脂约20%，春内孢霉(*Endomyces vernalis*)含油脂25~47%，红酵母(*Rhodotorula gracilis*)含油脂50~65%。

在动物体内，脂肪也以体脂脂肪和贮存脂肪形式存在，贮存脂肪多贮存于脂肪组织中，如皮下脂肪、内部脂肪等。皮下细胞内的脂肪能防止动物体向周围空间辐射而失去热，因此有保持体温的功用。积蓄在内脏器官周围的脂肪层，成为腹腔内各器官间空隙的良好填料，它能防止这些器官受到震动和摩擦的损害。脂肪在动物体的营养上很重要，它除能供给大量的热能（1克脂肪产生9.3仟卡热）之外，还是许多生物学上活性物质如维生素A、D、E、K的良好溶剂。此外，一些脂肪含有动物体所必需的未饱和脂肪酸。

### 三、生理功用

## (一) 脂肪的功用

植物体内的油类，因性质不同可分为两大类：一种是挥发性油类或精油类，这类油具有芬芳的气味，它们是萜类、醇、醛等有机化合物，一般含于植物的根、茎、梗、叶、花等部分；另一种是油脂类，主要成分为甘油酯（属于本章讨论的）。植物的脂肪在室温下多为液态，因此通常称为油，它多半贮藏于种子及果实中，在种子发芽时，供给胚芽消耗。植物的根、茎、叶内脂肪含量很少。

在植物组织的细胞内，脂肪与水 and 蛋白质一起呈乳浊状态，当碾碎的种子加热时，蛋白质变性凝固，乳浊状态受到破坏，脂肪能游离释出。

## (二) 类脂肪的功用

类脂肪在活的原生质中起着极重要的作用，它不但对外来物质渗透入细胞有调节作用，同时还影响原生质内的吸附过程。类脂肪物质的存在，能使原生质的各形成分表面产生分子定向排列的现象。这个事实可用脂肪酸在水面的活动情况来加以说明。例如滴一滴油酸于水面上，它即扩展成一薄层并占有一定面积。在这薄层（薄膜）内，油酸分子是以一定的形式分布在水面上，其亲水的一端（羧基端）朝向水面被水分子所吸引，其疏水的一端（烃基端）则被水分子排斥而离开水面，这样，油酸分子便成层状分布在水面上，而此薄层的厚度即等于分子长度。我们称这一层为单分子层，在此层内油酸分子呈栅栏状排列，其羧基朝向水的一边。

# 第二节 脂类的分类

## 一、脂 肪

此为甘油与高级脂肪酸所构成的酯类，也可称为真脂。根据

脂肪来源，可分为植物脂肪和动物脂肪两类。脂肪在室温下有为固态，亦有为液态。植物脂肪中如菜籽油、向日葵油、棉子油、花生油及大豆油为液态；而烏桕的皮油、可可油及椰子油为固态。动物脂肪中如一般的魚肝油及魚油为液态，而牛脂、羊脂、猪脂和乳脂为固态。

## 二、类 脂 肪

指所有含于动植物体内能溶于乙醚、氯仿、丙酮、苯及热酒精内的类似脂肪的物质，如：

1. 蜡 为脂肪酸与高级一元醇所生成的酯，如虫蜡、蜂蜡等。

2. 磷脂 为含有磷酸及有机硷性氮化物的脂类，如卵磷脂、脑磷脂及神经磷脂。

3. 糖脂 为含有糖及有机硷性氮化物，而不含磷酸的脂类，如脑苷脂、羟脑苷脂及烯脑苷脂。

4. 固醇 为含环戊烷多氢菲核的高分子醇，如胆固醇、麦角固醇等。

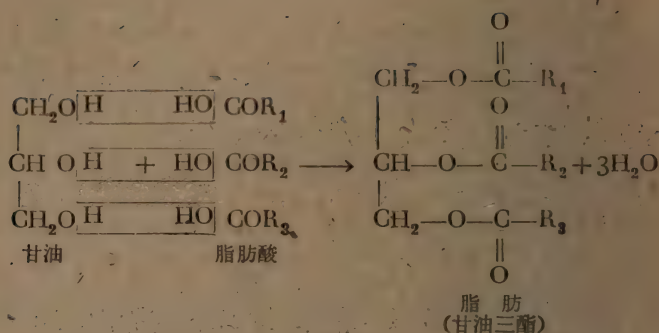
## 第三节 脂 肪

脂肪广布于动植物体中，为动植物贮藏能量的一类物质。脂肪为甘油（三元醇）与3个分子的脂肪酸结合而成，故它有时也称为甘油三酯。

### 一、脂肪的構造

#### （一）脂肪的構造式

脂肪为甘油与脂肪酸所构成的酯，其结合方式如下：



式中  $R_1 R_2 R_3$  为各种脂肪酸的烃基。在动物脂肪中，含量最多并且最常见的高级脂肪酸有：硬脂酸、软脂酸及油酸。在植物脂肪中，以农作物的种子内油脂为例，含油酸及十八碳二烯酸的量甚多，而饱和的硬脂酸及软脂酸的量则较少。

## (二) 脂肪酸

天然脂肪所含的脂肪酸种类甚多，而各种脂肪酸分子所含的碳原子多为偶数。其分布最广的为硬脂酸、软脂酸及油酸。比较常见的有十八碳二烯酸、十八碳三烯酸及廿碳四烯酸，此三种不饱和脂肪酸是高等动物不可缺少的营养素，有“必需脂肪酸”之称。

在天然脂肪与类脂肪中常见的脂肪酸及其主要来源见表 5-2。

表 5-2

脂肪酸及其主要来源

脂 肪 酸	来 源
一、饱和脂肪酸 $C_nH_{2n}O_2$ 或 $C_nH_{2n+1}COOH$	
丁酸 $CH_3(CH_2)_2COOH$	奶油
己酸 $CH_3(CH_2)_4COOH$	奶油
辛酸 $CH_3(CH_2)_6COOH$	奶油
癸酸 $CH_3(CH_2)_8COOH$	椰子油、奶油
月桂酸 $CH_3(CH_2)_{10}COOH$	鲸蜡、椰子油
豆蔻酸 $CH_3(CH_2)_{12}COOH$	豆蔻脂、椰子油
软脂酸 $CH_3(CH_2)_{14}COOH$	各种动植物油



續表 5-2

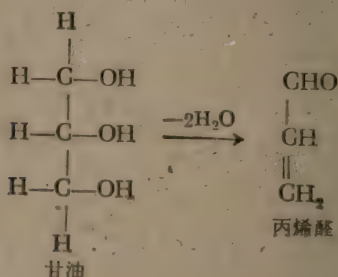
脂	肪	酸	来	源
硬脂酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$		各种动植物油	
花生酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$		各种动植物油	
桐油酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$		花生油、腦苷脂	
蜡酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$		蜂蜡、巴西棕欄蜡、虫蜡、羊毛蜡	
三十酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{COOH}$		蜂蜡	
二、未饱和脂肪酸				
1. 含 1 个双键的	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ 或 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$			
油酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$		各种动植物油	
異油酸	$\text{CH}_3(\text{CO}_2)_6\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$		牛油、羊油、奶油	
芥子酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$		芥子油	
廿四碳烯酸(神經酸)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$		烯腦苷脂	
2. 含 2 个双键的	$\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$ 或 $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$			
十八碳二烯酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$		亞麻仁油、棉子油	
3. 含 3 个双键的	$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_2$ 或 $\text{C}_n\text{H}_{2n-5}\text{COOH}$			
十八碳三烯酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$		亞麻仁油	
4. 含 4 个双键的	$\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_2$ 或 $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{COOH}$			
廿碳四烯酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$		卵磷脂、腦磷脂	
5. 含 5 个双键的	$\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{O}_2$ 或 $\text{C}_n\text{H}_{2n-9}\text{COOH}$			
廿二碳五烯酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$		海产动物及魚的油脂中	
三、羟基脂肪酸 (醇酸类)				
$\alpha$ -羟廿四酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$		羟腦苷脂	
蓖麻子酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$		蓖麻油	
四、环状脂肪酸				
大楓子油酸	$\begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$		大楓子油	
次大楓子油酸	$\begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$		大楓子油	

所有脂肪酸皆溶于脂肪及脂溶剂内。饱和脂肪酸含碳原子数在 5 以下的，极易溶于水，5 以上的在水中溶解度随碳原子数的增多而降低，高分子量脂肪酸则完全不溶于水。

饱和脂肪酸含碳原子数在 10 以下的，在室温时，为液体状态。10 以上的，则为固体状态。不饱和脂肪酸因含有双键，故能吸收碘、溴及氢，并且容易被氧化。

### (三) 甘油

甘油是一种三元醇，在制皂工业中，它是一种副产品。糖类经过发酵作用也可以产生甘油。甘油溶于水和酒精，不溶于乙醚、苯或氯仿。在高温下，或有脱水剂（如硫酸氢钾）存在时，甘油即脱水而产生丙烯醛，反应式如下：

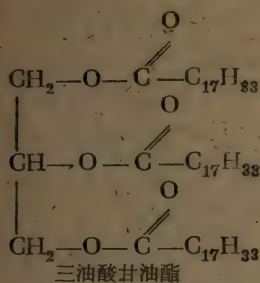


丙烯醛是一种气体，具有刺鼻的特臭。故上列反应常用以鉴定甘油的存在。脂肪遇高温时也发生同样的特臭。

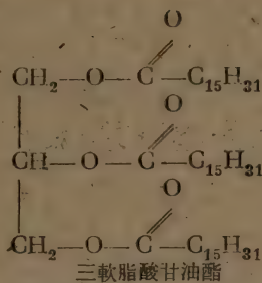
### (四) 天然脂肪的成分

天然脂肪是多种甘油三酯的混合物，甘油三酯又可分为下列两种型式：

1. 单纯甘油酯 形成甘油三酯中的 3 个脂肪酸完全相同的，称为单纯甘油酯，例如：

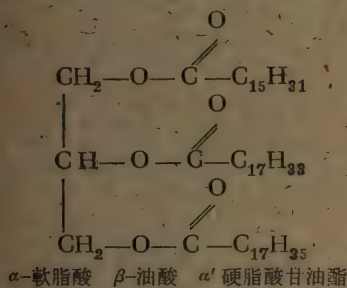


( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ ——油酸)



( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ ——軟脂酸)

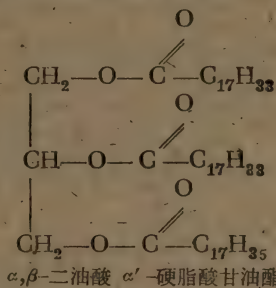
2. 混合甘油酯 形成甘油三酯的3个脂肪酸仅有2个分子相同或者3个分子完全不同的称为混合甘油酯，例如：



( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ ——軟脂酸)

( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ ——油酸)

( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ——硬脂酸)



( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ ——油酸)

( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ——硬脂酸)

混合甘油酯广泛地分布于天然脂肪中，因此天然脂肪乃是混合甘油酯的混合物。

## 二、脂肪的性質

1. 溶解度 脂肪不溶于水，易溶于脂溶剂，如乙醚、石油醚、氯仿、丙酮、热的酒精等。由低分子量脂肪酸所構成的脂肪如三丁酸甘油酯及三己酸甘油酯均稍能溶解于水中。脂肪本身也是其它脂肪、脂肪酸及維生素 A、D、E、K 的溶剂。

2. 熔点 脂肪的熔点視所含脂肪酸分子量的大小及飽和与

未饱和成分所占的比例而定。如：①脂肪酸分子量大，熔点高；脂肪酸分子量小，熔点低。②饱和脂肪酸成分大，熔点高；未饱和脂肪酸成分大，熔点低。

表 5-3

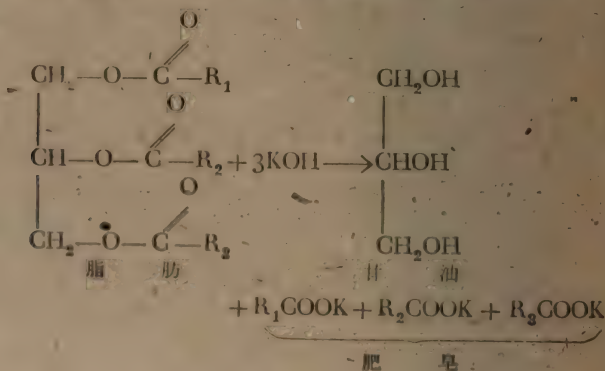
几种不同来源的脂肪的熔点

名 称	熔 点
椰子油	-34°C
椰子脂	-21°C
向日葵油	20~28°C
猪油	36~46°C
牛油	42~49°C

脂肪在室温中成为液体者，通常称之为油；成为固体者则称之为脂。

3. 比重 脂肪的比重皆小于1，而各种脂的比重又都比油低，如羊脂、牛脂及椰子油等的比重为0.86，而油的比重约在0.915至0.94之间。

4. 水解作用 脂肪都属酯类，故易起水解作用，水解后得甘油与脂肪酸。高压蒸气、酸、硷或酶都可促使脂肪完全水解。如用硷促进时，能使脂肪水解产生甘油和脂肪酸盐。通常称脂肪酸盐为肥皂，所以，这种水解作用称为皂化作用，其反应如下：





皂化价：1 克脂肪完全皂化时所需氢氧化钾的毫克数称为皂化价。

根据皂化作用的反应式，得知每分子量脂肪在皂化时需要3分子量氢氧化钾，故皂化价 =  $\frac{3 \times 56 \times 1000}{\text{脂肪的分子量}}$

· 式中：3——氢氧化钾的分子数

56——氢氧化钾的分子量

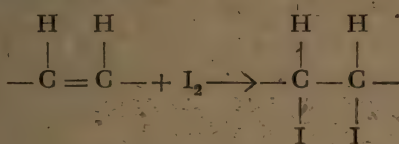
1000——将克转换为毫克

从皂化价可计算混合脂肪的平均分子量，从上式可看出脂肪的平均分子量与皂化价成反比。（参阅表 3-5）

表 5-4 脂肪的分子量与皂化价的关系

脂 肪	分 子 量	皂 化 价
三丁酸甘油酯	302.2	557.0
三癸酸甘油酯	554.4	303.6
三软脂酸甘油酯	806.8	208.6
三油酸甘油酯	884.8	190.2
三硬脂酸甘油酯	890.9	188.9

5. 加合作用 所有天然脂肪都含有一部分未饱和脂肪酸，它们与其他未饱和物质相同，很容易与其它元素如氢及卤族元素等结合成为饱和化合物。例：



碘价：100 克脂肪所能吸收碘的克数谓之碘价。根据碘价的高低可以看出脂肪中脂肪酸的不饱和程度。碘价愈高说明未饱和脂肪酸的百分比愈大。例：亚麻仁油、桐油及大豆油等植物油含

未飽和脂肪酸較多，故其碘價較豬油、牛油等動物油為高。（參閱表 3-6）

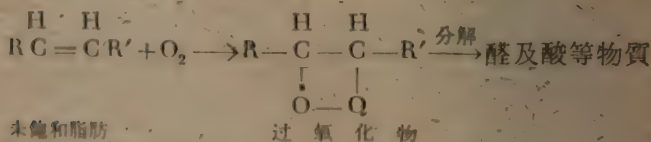
表 5-5

普通脂肪的幾種常數

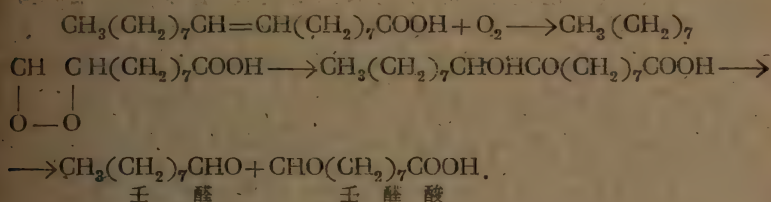
脂 肪	凝固點 (°C)	皂 化 價	碘 價
蓖麻子油	-12	175~183	84
棉 子 油	+12~-13	194~196	103~111.3
米 糠 油	2	179~193	92~109
亞麻仁油	-19~-27	188~195	175~202
花 生 油	3	186~194	88~98
芝 麻 油	-4~-16	188~193	103~117
桐 油	2~3	190~197	163~171
大 豆 油	-10~-16	189~193.5	122~134
菜 子 油	-10	168~179	94~104
玉 米 油	-10~-15	189~193	105~125
牛 油	31~38	196~200	35.4~42.3
羊 油	36~41	192~195	32~45
豬 油	27.1~29.9	195~203	47~66.5
奶 油	19~24.5	210~230	26~28
魚 肝 油	-3	171~189	137~166

## 6. 氧化與酸敗

(1) 氧化 脂肪的氧化首先是在未飽和脂肪酸的雙鍵上構成過氧化物，然後分解成為容易揮發並具有特臭的醛及酸等物質。這些產物若再進一步作用，可形成膠狀的高分子化合物。



例：油酸的氧化分解如下：

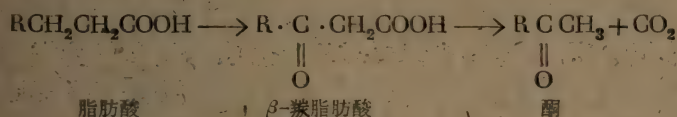


(2) 酸敗 天然脂肪暴露在空气中，經相当長的时间后，即起化学变化而产生一种使人厭惡的臭味，这种化学变化称为脂肪的酸敗作用。脂肪的酸敗作用可能包括水解及氧化两种化学变化：

① 水解作用 脂肪暴露在空气中，吸收一定潮湿，加之受光与热的影响，便發生水解作用而产生游离的脂肪酸。低分子脂肪酸如丁酸的游离会使脂肪具有特殊的臭味。

② 氧化作用 見上述。

某些微生物也能使脂肪酸敗，首先是脂肪酶將脂肪水解，然后氧化酶参与作用，將脂肪酸形成 $\beta$ -羧脂肪酸。后者經脫羧(除去二氧化碳)后而成为酮类物質。这种酮类物質具有特殊的臭味。



酸敗作用不仅使脂肪产生惡臭，且破坏其中脂溶性維生素。为防止酸敗作用，可于脂肪中添加抗氧化剂如：磷苯二酚、对苯二酚等酚类物質。

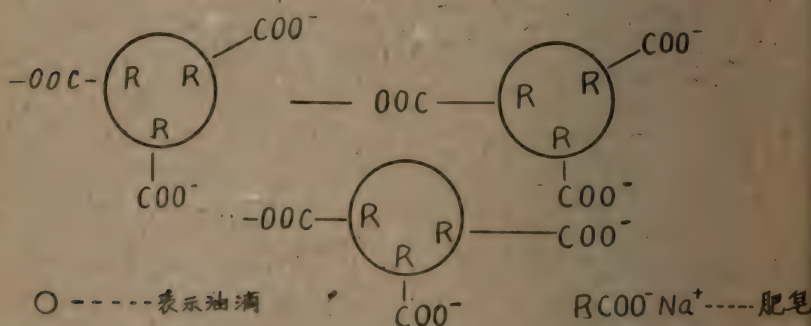
一般講，动物脂肪較植物脂肪容易酸敗，这是由于植物油中含有抗氧化剂，所以安定度比較大。植物油中的主要抗氧化剂是維生素E、麻油酚(含于芝麻油中)、磷脂(含于大豆油中)等。

7. 脂肪的乳化作用 脂肪不溶于水，但長時間用力振盪时，可与水形成乳狀液。这种乳狀液很不安定，在靜置时会很快分为兩層。假若希望得到在水內安定的脂肪乳狀液，則必須加入

少量第三种物質——乳化劑。乳化劑的作用是降低兩相（水/油）境界表面張力，借以減少油滴的凝集性，因在水/油界面的表面張力愈大，則在乳狀液中保有球形的油滴的面积与直徑亦愈大，因而不能分散成許多較小的油滴。反之，如果降低兩相界面張力时，則大的油滴即可分散成微小的油滴，从而能形成較安定的乳狀液。

例：用肥皂来解釋脂肪的乳化作用：

肥皂具有疏水基和亲水基，当它与脂肪乳化液作用时，在脂肪的每一滴上呈現一个非常薄的膜（也許不是完整的），此膜是由被吸附的脂肪酸的極性部分所構成。肥皂以其疏水一端朝向脂肪表面，亲水一端朝向水，由于脂肪滴表面都有亲水部分所構成的薄膜，故能降低兩相界面張力，使乳狀物質的各个小滴不能直接接触，亦即不能互相融合，圖示如下：



蛋白質、胆汁酸鹽、肥皂以及其它溶于水后可形成膠体溶液的表面活性物質，都可以用做乳化劑。

在生物学上，脂肪与类脂肪和水形成乳狀液是具有很重要意义的。

食物中的脂肪在腸管内能迅速地被消化，主要是由于胆汁酸鹽降低了水及脂肪界面上的表面張力，使脂肪乳化而扩大脂肪与脂肪酶的接触面积，从而增加其消化效力。



## 第四节 蜡

蜡与脂肪極相近似，也是一种由醇与脂肪酸構成的酯，不过組成蜡的醇不是甘油，而是高分子量一元醇，其脂肪酸部分也是高分子量的脂肪酸。

蜡通常为固体状态，含未饱和脂肪酸的量甚少，所以較脂肪为安定。蜡的熔点較脂肪为高，不能被脂肪酶水解，皂化也比較困难。

天然蜡除上述的酯以外，尚含少量游离脂肪酸、脂肪族高分子醇和饱和烴。

在自然界中，动植物都利用蜡保护自己。植物的莖（如甘蔗）、叶（如棕櫚科植物的叶面）、树干以及果实（如葡萄、苹果、梨及李）上常复盖一層薄蜡，这層蜡可用以防止水分的侵蝕、微生物的为害以及本身的干枯。动物如兽类的皮脂腺和水禽类之尾下腺都分泌蜡質以塗敷其皮膚和羽毛，借以避免干燥和水分的侵蝕。在細胞中很少有蜡存在，但胆固醇与脂肪酸構成的蜡（通常称胆固醇酯）則在动物体内各部普遍存在。

蜡的組成成分中，常見的几种脂肪酸与高分子醇如下：

脂肪酸：軟脂酸  $C_{15}H_{31}COOH$  廿四酸  $C_{23}H_{47}COOH$

硬脂酸  $C_{17}H_{35}COOH$  廿七酸  $C_{26}H_{53}COOH$

油 酸  $C_{17}H_{33}COOH$  廿九酸  $C_{28}H_{57}COOH$

高分子醇：十六烷醇  $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$

廿六烷醇  $CH_3(CH_2)_{24}CH_2OH$

廿八烷醇  $CH_3(CH_2)_{26}CH_2OH$

卅 烷醇  $CH_3(CH_2)_{28}CH_2OH$

个别蜡的成分如下。

### 一、植物 蜡

#### 1. 葡萄表面的蜡膜成分为

軟脂酸  $C_{15}H_{31}COOH$  廿六烷醇  $C_{26}H_{53}OH$

廿七酸  $C_{26}H_{53}COOH$  三十烷醇  $C_{30}H_{61}OH$

高分子醇的軟脂酸酯

2. 苹果外皮上的蜡膜成分为

廿六烷醇  $C_{26}H_{53}OH$  廿七烷醇  $C_{27}H_{56}OH$

廿八烷醇  $C_{28}H_{57}OH$  廿九烷醇  $C_{29}H_{60}OH$

三十烷醇  $C_{30}H_{61}OH$  饱和脂肪酸  $C_{26} \sim C_{32}$

3. 甘蔗茎外面的蜡膜 (亦称蔗蜡) 天然蔗蜡一般为白色, 熔点  $82 \sim 88^{\circ}C$ , 沸点  $146^{\circ}C$ , 不溶于水或冷酒精, 稍溶于冷的乙醚或三氯甲烷, 極易溶于热的酒精、乙醚、三氯甲烷、石油醚及四氯化碳中。蔗蜡的成分如下:

軟脂酸  $C_{15}H_{31}COOH$  三十烷醇  $C_{30}H_{61}OH$

硬脂酸  $C_{17}H_{35}COOH$  穀固醇  $C_{29}H_{49}OH$

油 酸  $C_{17}H_{33}COOH$  豆固醇  $C_{29}H_{47}OH$

花生酸  $C_{19}H_{39}COOH$  烴类 (熔点  $68^{\circ}C$ )

4. 其它植物蜡有巴西棕榈蜡及亞麻蜡等。

## 二、动物蜡

动物蜡中較重要的有虫蜡、蜂蜡和羊毛蜡。虫蜡又名中国白蜡, 是我国特产。它是四川、貴州等省白蜡树上的白蜡虫所分泌的蜡。

蜡可用以制造蜡燭、化粧品和軟膏, 并可做硬質紙制容器的塗面蜡。

## 第五节 磷 脂

磷脂也是一种甘油酯, 不过在它的組成分中, 除甘油和脂肪酸外, 还含有磷酸及有机硷性氮化合物。

磷脂是生物細胞不可缺少的成分。植物体中的磷脂主要集中在种子內。各种植物种子中磷脂的含量如表 5-6。表中磷脂含量

是以卵磷脂表示的。

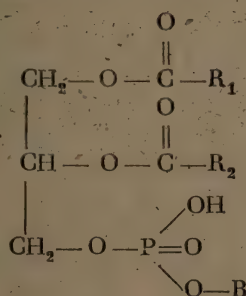
表 5-6

数种植物种子的磷脂含量

名 称	磷 脂 含 量 (%)
大 豆	1.6~2.0
向日葵	0.7~0.8
棉 子	1.7~1.8
玉 米	0.22~0.30
大 麦	0.4~0.5
小 麦	0.4~0.5
燕 麦	0.8~0.9
豇 豆	1.0~1.1

各种微生物都含有磷脂类化合物。細菌中，非抗酸細菌的磷脂含量約为 0.4~2.0%，抗酸細菌約为 0.6~6.5%（对于菌絲言）。酵母細胞中脂类含量为 8~10%，其中  $\frac{1}{2}$  是磷脂。白色念珠黴的脂类含量为 5.3%，其中 3% 是磷脂。薩氏曲黴的磷脂含量为干菌絲体的 0.4~0.7%。

目前已知的重要磷脂有卵磷脂、腦磷脂及神經磷脂三大类。植物体中重要磷脂为卵磷脂和腦磷脂兩大类。它們的通式如下：



式中  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_1 \end{array}$  及  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_2 \end{array}$  为各种脂肪酸（軟脂酸、硬脂酸、油酸、十八碳二烯酸、十八碳三烯酸及廿碳四烯酸）殘基，B 为含氮硷殘基。

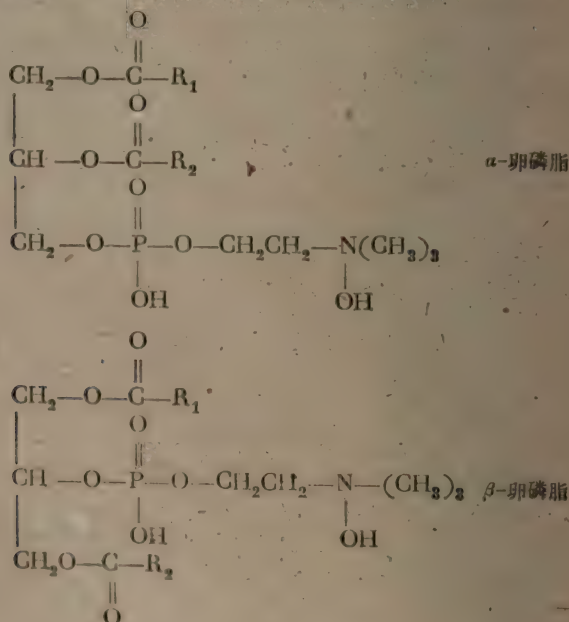
现将卵磷脂和腦磷脂分述如下。

## 一、卵磷脂 (蛋黃素)

卵磷脂是構成細胞的重要成分，在蛋黃和大豆中含量最丰富。新制得的卵磷脂为白色蜡狀固体，極易吸水，与空气接触便吸收空气中的氧，迅速变成黄色，稍久則成棕黑色的膠狀物。溶于乙醚、乙醇、氯仿、四氯化碳和石油醚中；不溶于丙酮。

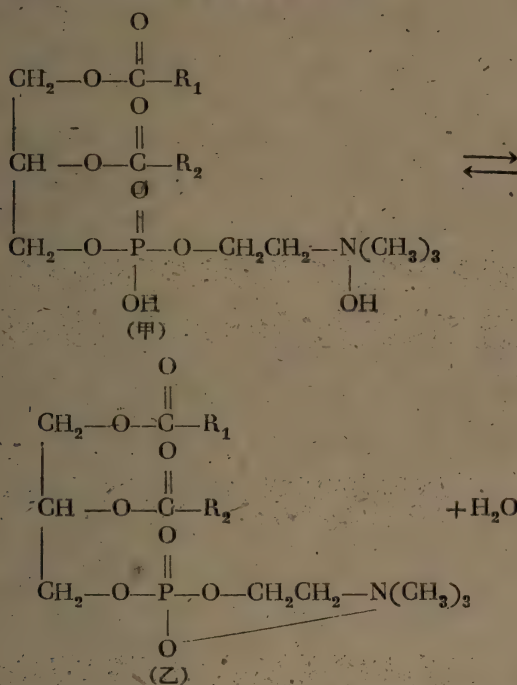
卵磷脂水解后产生脂肪酸、甘油、磷酸和胆硷。多数卵磷脂含 1 分子未饱和脂肪酸与 1 分子饱和脂肪酸。卵磷脂来源不同时，其所含的脂肪酸亦異。在卵磷脂中已發現的脂肪酸有軟脂酸、硬脂酸、油酸、十八碳二烯酸、十八碳三烯酸及廿碳四烯酸数种。

由于卵磷脂中磷酸与甘油上羟基連接的位置不同，而有下列两个同分異構体，即  $\alpha$  型卵磷脂与  $\beta$  型卵磷脂。



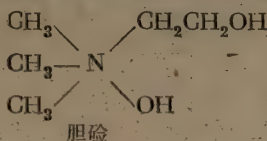
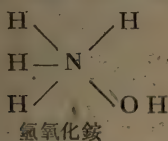


在卵磷脂的分子內具有兩個羥基，其一位于磷原子的近旁，具有酸性，另一位于氮原子的近旁，具有硷性。這兩個性質相反的羥基能相互作用而形成类似鹽的化合物。



所形成的类似鹽的化合物（乙）水解時又可轉變具有游离羥基的形式（甲），因此，（甲）（乙）兩式之間存在着平衡的狀態。

卵磷脂中的有机硷性氮化合物为胆硷。胆硷可視為氫氧化鉍的衍生物，是一种强硷，易溶于水及酒精而不溶于乙醚。



胆硷在新陳代謝中起很大的作用，如在甲基移換作用中，它

是一种供給甲基的物質。

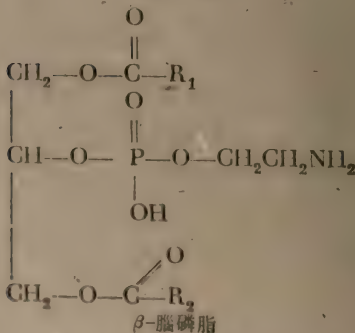
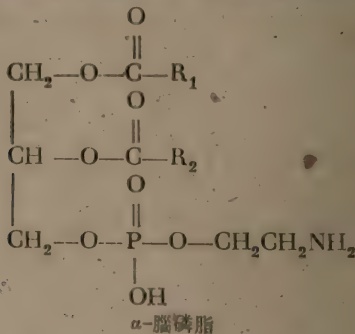
卵磷脂的存在对細胞膜的滲透性有影响。它亦可做为防止脂肪氧化和变味的物質。在食品工業中还可用以制造巧克力糖和人造奶油。

## 二、腦 磷 脂

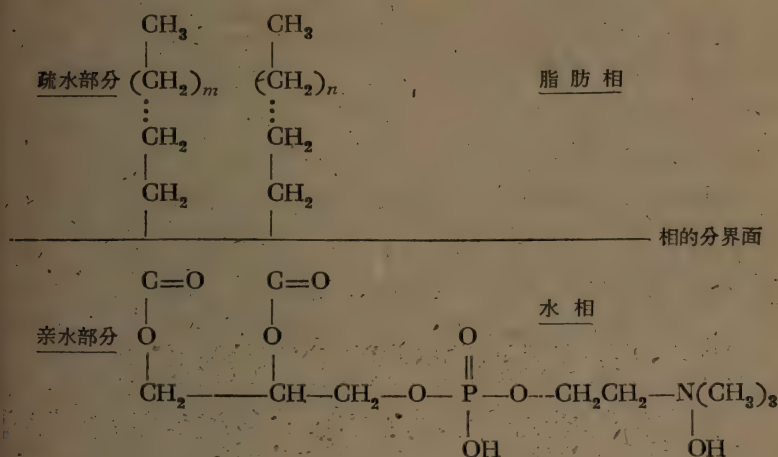
腦磷脂与卵磷脂共同存在于动植物各組織中，其化学構造及性質也極近似。二者不同的地方是：腦磷脂中的有机硷性氮化合物不是胆硷，而是氨基乙醇（即胆胺），胆胺的硷性較胆硷为弱。腦磷脂不溶于丙酮和乙醇而溶于乙醚。

腦磷脂水解后生成甘油、脂肪酸、磷酸与氨基乙醇。組成腦磷脂的脂肪酸有軟脂酸、硬脂酸、油酸及少量廿碳四烯酸。

腦磷脂也有  $\alpha$  型与  $\beta$  型兩種，其構造式如下：



磷脂在水的表面如同脂肪和脂肪酸一样形成單分子層的膜，这是由于磷脂分子同时具有亲水和疏水部分的緣故。磷脂分子的亲水部分是磷酸胆硷或磷酸胆胺殘基的一端，其疏水部分是脂肪酸殘基的一端。磷脂能以一定的方式排列在兩相界面上而对原生質的結構起着很大的作用，如下圖所示：

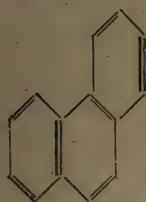


磷脂分子同时具有亲水和疏水部分，故能用做乳化剂。

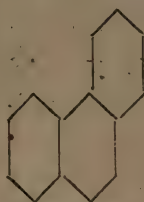
許多植物磷脂含有糖，如葡萄糖、半乳糖或戊糖，这些糖与磷脂分子結合得很牢固。

## 第六节 固 醇

固醇是一类高分子量的一元醇，在自然界中分布極广，有时



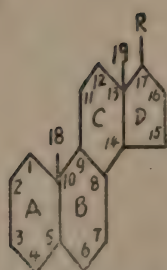
菲



多氢菲



环戊烷



环戊烷多氢菲核

3——常与 OH 基結合

18, 19——为甲基( $-\text{CH}_3$ )

R——常連接支鏈

游离存在，有时与脂肪酸結合成酯而存在。固醇是环戊烷多氢菲的衍生物。

固醇酯及固醇不溶于水，易溶于脂溶剂，如乙醚、氯仿、苯及热酒精都是提取它們的良好溶剂。固醇不能皂化，它是脂肪中不皂化物的一部分。

在脂和油的不皂化部分含有很少量的固醇，例：

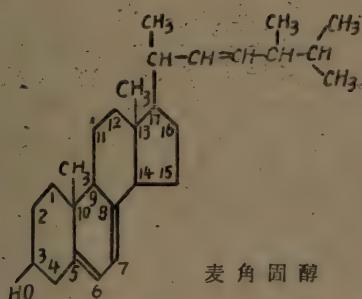
菜籽油	0.35%
芝麻油	0.55%
花生油	0.25%
棉子油	0.31%
乳 酪	0.07%
猪 脂	0.07%~0.12%
蛋黄脂	1.6%

固醇能与蛋白質構成复合物，所以它对原生質的組成起重要作用。

固醇在动植物界分布甚广，它可以分为两大类：即植物固醇与动物固醇。

植物固醇的典型代表为麦角固醇( $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{OH}$ )，麦角固醇含于酵母、麦角及小麦籽粒內，其分子結構如下：

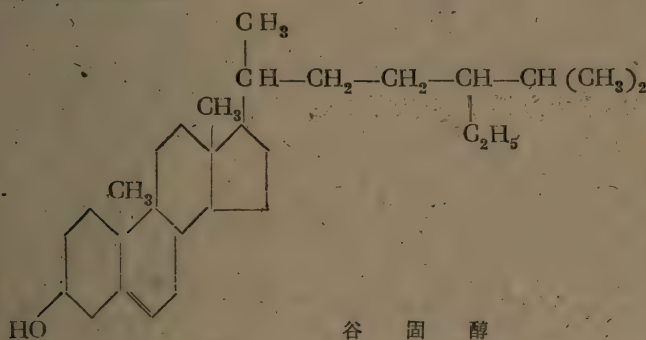




麦角固醇受紫外綫照射时可形成維生素 D。麦角固醇的熔点为  $168 \sim 183^{\circ}\text{C}$ 。結晶为叶片狀，具左旋性， $[\alpha]_D^{15} = -117^{\circ}$  (麦角固醇的三氯甲烷溶液)。

由各种植物产品中已分离出許多种固醇。

各种固醇的差別在于它們所含双鍵数量多少及其側鏈的結構的不同，例如，谷固醇( $\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{OH}$ ) (植物体内最普遍的固醇之一) 与麦角固醇的差別在于谷固醇只含有一个双鍵，而其側鏈中有一个甲基被乙基所取代。



固醇酯及固醇在酵母內含量特多，故在工業上常由酵母提取麦角固醇，再由麦角固醇制取維生素 D。酵母干物質中含有 1.7% 的固醇酯及固醇。小麦籽粒內含有 0.03~0.07%；含油較多的玉蜀黍籽粒內含 1.0~1.3%。

# 脂 类

## 名詞対照表

中 文	俄 文	英 文
脂类	Липиды	Lipids
脂肪	Жир	Fat
眞脂	Настоящий жир	True fat
类脂肪	Липоид	Lipoid
甘油酯	Глицерид	Glyceride
脂肪酸	Жирная кислота	Fatty acid
飽和脂肪酸	Насыщенная жирная кислота	Saturated fatty acid
未飽和脂肪酸	Ненасыщенная Жирная кислота	Unsaturated fatty acid
甘油	Глицерин (Глицерол)	Glycerin (Glycerol)
硬脂酸	Стеариновая кислота	Stearic acid
軟脂酸	Пальмитиновая кислота	Palmitic acid
油酸	Олеиновая кислота	Oleic acid
十八碳二烯酸	Линолевая кислота	Linoleic acid
十八碳三烯酸	Линоленовая кислота	Linolenic acid
皂化作用	Омыливание	Saponification
皂化价	Число омыливания	Saponification Value
碘价	Иодное число	Iodine number
酸败作用	Прогорклость	Rancidity
磷脂	Фосфолипид	Phospholipid
卵磷脂	Лецитин	Lecithin
腦磷脂	Кефалин	Cephalin
胆硷	Холин	Choline
蜡	Воск	Wax
固醇	Стерины	Sterols
麦角固醇	Эргостерол (Эргостерин)	Ergosterol
胆固醇	Холестерин (Холестерол)	Cholesterol

## 第六章 蛋白質的化學

### 第一節 蛋白質的特徵、在植物界的 分布及其生理功用

#### 一、特 征

蛋白質是所有生物體各組織的基本成分，它不但是生物體內最重要的物質，而且也是所有化合物中最複雜的一類物質。它們的元素組成除碳、氫、氧之外，尚含有氮和硫，其中有些還含有磷（如酪蛋白）、鐵（如血紅蛋白）、碘（如甲狀腺球蛋白）等。

自然界中各種蛋白質的元素成分極其近似，一般蛋白質的平均成分如下表。

表 6-1

蛋白質的元素成分

元 素	含 量 (%)
碳	50.6~54.5
氫	6.5~7.3
氧	21.5~23.5
氮	15.0~17.6
硫	0.3~2.5

#### 二、分 布

植物體各器官和組織中蛋白質含量不同，一般講種子蛋白質含量較其他部位為多。豆科作物和油料作物的種子如大豆、花生、向日葵的蛋白質含量特多。

表 6-2

新鮮的植物組織和器官中的蛋白質含量

器官与組織的名称	蛋白質含量 (重量%)
根	0.5~3
莖	1.5~3
叶	1.2~3
果实	0.3~1
种子	10.0~13

表 6-3

数种作物种子的蛋白質含量

种子名称	蛋白質含量 (重量%)
向日葵子	30.36
花生米(生)	26.2
黑芝麻	20.32
白芝麻	21.53
核桃仁(干)	15.4
大豆	39.2
豌豆	24.6
蚕豆	28.2

在人和动物組織中，蛋白質含量很多，例如新鮮的肌肉含有18~23%，新鮮的肝臟含有18~19%。某些微生物如酵母和White的干菌体，其蛋白質含量也很高，約为40~50%左右。

### 三、蛋白質的生理功用

蛋白質是組成細胞原生質最重要的物質，它是生命的物質基礎。生物的生長和繁殖現象主要是与蛋白質有关。有核細胞的增殖是由細胞核开始，而細胞核則含有与核酸密切結合的蛋白質。

蛋白質除对生物的生長和繁殖有关外，尚具有种屬特異性。每种动物或植物都有其特有的蛋白質，有时同一种屬的不同个体也



含有显著不同的蛋白質，由此可見蛋白質是遺傳特性的 重要因素。

蛋白質又是構成酶的必需物質，因此在物質代謝中它起着催化劑的作用。

此外，某些激素如胰島素、甲狀旁腺素、腦下垂體激素和抗體都是蛋白質。有的蛋白質組成動物的角、毛髮及骨骼等較不活潑的物體。

## 第二節 蛋白質的化學成分

### 一、水解蛋白質的方法

氨基酸是組成蛋白質的基本單位。當我們利用各種方法使蛋白質水解時，便能得到氨基酸。

水解蛋白質的方法有下列幾種：

1. 蛋白質與強鹼共同加熱，經分解後，其水解產物為各種氨基酸的無色混合物。此法缺點為：(1) 胱氨酸及半胱氨酸被鹼所破壞，精氨酸變為鳥氨酸及尿素。(2) 有消旋作用，即分解所得的氨基酸變為無旋光性。(3) 有的氨基酸被脫去氨。

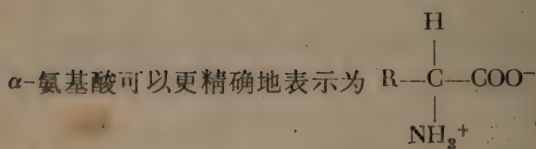
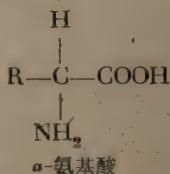
2. 蛋白質與 5~10 倍的 8 N 硫酸或 20% 鹽酸加熱 10~20 小時後，即可得到一種暗色溶液，其中含有氨基酸及氨基酸的分解產物。此法優點：避免外消旋作用。所得的氨基酸為 L-氨基酸。缺點：(1) 色氨酸完全被煮沸的酸所破壞，其分解產物變為一種黑棕色物質，名為腐黑質。腐黑質可能是由於在水解時所產生的少量醛與色氨酸的吡啶核縮合而形成。(2) 一小部分羥氨酸（絲氨酸及蘇氨酸）在酸水解時損失。

3. 蛋白質亦可借蛋白酶的作用來進行水解，此法可避免前述二者的缺點，但因耗費時間太長，並且酶的本身也是蛋白質，因而使水解物中混有酶分子的分解產物。

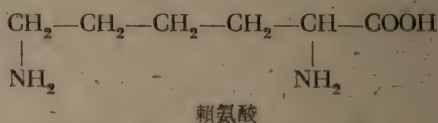
上述三法中以用酸水解蛋白質為一般常用的方法。

## 二、氨基酸

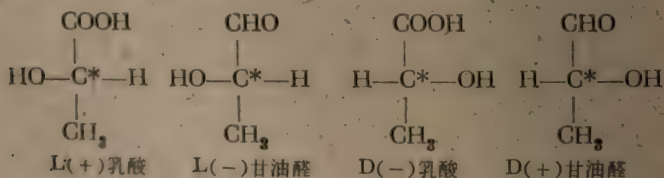
氨基酸是含氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 的有机酸, 在蛋白質水解产物中, 已發現的氨基酸有二十余种, 每种都有一个氨基連接在与羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 相鄰近的碳原子 (即  $\alpha$  碳原子) 上, 这样的氨基酸称之为  $\alpha$ -氨基酸。



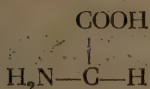
如果氨基酸含有两个氨基时, 第二个氨基多半在边端的碳原子上, 例如賴氨酸便是这样:



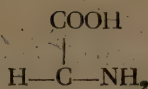
所有在自然界中存在的  $\alpha$ -氨基酸 (甘氨酸除外) 都具有旋光性。氨基酸旋光異構体的表示方法和名称是以乳酸作为对照的物質。L 系与 D 系乳酸又可与 L 及 D 甘油醛相比較。



与此相当的氨基酸的異構体可以下列結構形式表示:

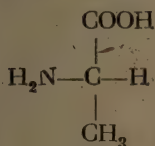


L-氨基酸

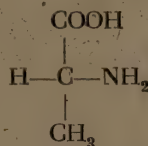


D-氨基酸

例如：L 和 D-丙氨酸即具有下列結構式：



L(+)丙氨酸



D(-)丙氨酸

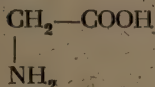
L 与 D-氨基酸的生理作用和代謝完全不同。D 系氨基酸不能被动物或植物利用，因为动植物的酶体系專作用于 L-氨基酸。

## (一) 氨基酸的分类

### 1. 脂肪族氨基酸

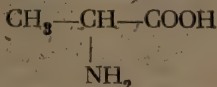
(1) 一氨基一羧基氨基酸 此类氨基酸分子中含有一个羧基与一个氨基，它們一般对石蕊呈中性，所以亦称中性氨基酸。

#### ① 甘氨酸 (氨基乙酸)



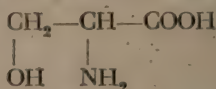
此为氨基酸中最簡單的一种，無旋光性，具有甜味。熔点为  $240^\circ\text{C}$  (同时分解)。

#### ② L(+) 丙氨酸 ( $\alpha$ -氨基丙酸)

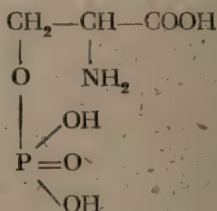


丙氨酸在自然界中分布很广，并且是一种很重要的氨基酸，它对动植物体内的新陳代謝起着很大的作用。熔点为  $297^\circ\text{C}$  (同时分解)。β-丙氨酸是一种維生素——泛酸及某些呈游离态含于肉內的肽类的組成成分。

③ L (-) 絲氨酸 ( $\alpha$ -氨基- $\beta$ -羥基丙酸)

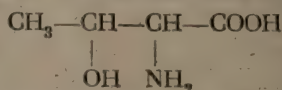


絲氨酸在有些蛋白質，如牛奶中的酪蛋白，卵黃中的卵黃蛋白內，是呈酯态存在的，这种酯我們称之为磷酸絲氨酸，它对正在生長的幼小动物的新陳代謝起着重要的作用。



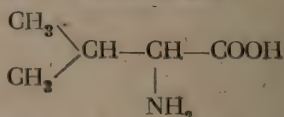
磷酸絲氨酸

④ L (-) 苏氨酸 ( $\alpha$ -氨基- $\beta$ -羥基丁酸)



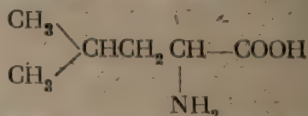
苏氨酸是一种必需的氨基酸，它能促进动物的生長。

⑤ L (+) 缬氨酸 ( $\alpha$ -氨基異戊酸)



缬氨酸在蛋白質內含量不多，它的熔点为298°C(同时分解)。

⑥ L (-) 亮氨酸 ( $\alpha$ -氨基異己酸)

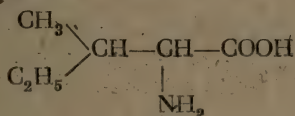


亮氨酸很难溶于冷水，它易从水中結晶析出，晶体形狀为片狀或小叶狀，帶有珍珠光澤。所有蛋白質都含有大量亮氨酸，發芽的种粒內含量尤多。在酒精發酵时，亮氨酸是構成杂醇油的来



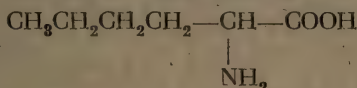
源。它的熔点为295°C，其銅鹽呈淺藍色难溶于水。

⑦ L (+) 異亮氨酸 ( $\alpha$ -氨基- $\beta$ -甲基-乙基丙酸)



異亮氨酸在蛋白質內含量較少，其熔点为280°C(同时分解)。

⑧ L (+) 正亮氨酸 ( $\alpha$ -氨基正己酸)

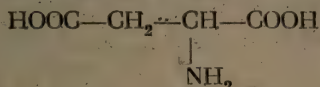


正亮氨酸一般是由合成方法制成的。

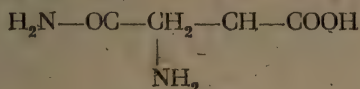
亮氨酸、異亮氨酸与正亮氨酸是与己酸的三个異構体相对应的氨基酸。

(2) 一氨基二羧基氨基酸 此类氨基酸分子中含有一个氨基与两个羧基，因此具有酸性。它亦称为酸性氨基酸。在含氮物質代謝中，它們起着重要的作用。

⑨ L (+) 天門冬氨酸 ( $\alpha$ -氨基-丁二酸)

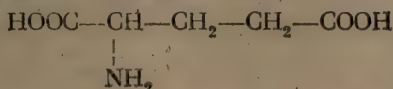


天門冬氨酸难溶于水，熔点为 270°C，它大量含于一切植物蛋白質內。在动植物的新陳代謝上，天門冬氨酸起着重要的作用。天門冬氨酸呈單醯胺-天門冬氨醯胺 大量存在于豆科植物黃化(在暗处长成)的幼芽內。

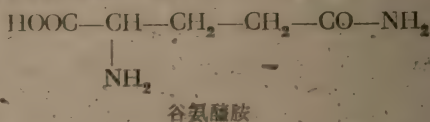


天門冬氨醯胺

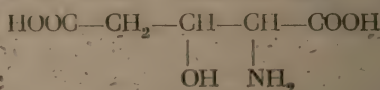
⑩ L (+) 谷氨酸 ( $\alpha$ -氨基戊二酸)



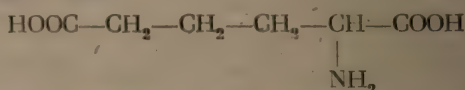
谷氨酸大量含于植物及酵母的蛋白質內，熔点为206°C(同时分解)。它与天门冬氨酸一样在水溶液內呈酸性反应，在动植物的新陈代謝上起着重要的作用。谷氨酸呈單酰胺-谷氨酰胺含于某些植物的幼芽內及甜菜的根內。



⑪ 羧谷氨酸 ( $\beta$ -羧基- $\alpha$ -氨基戊二酸)



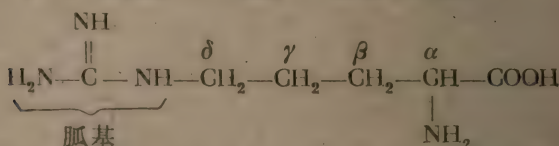
⑫  $\alpha$ -氨基己二酸



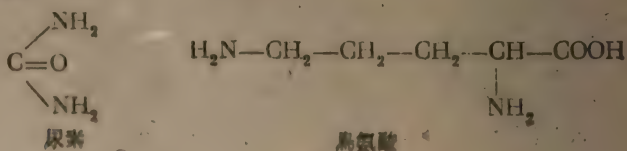
这种氨基酸是玉蜀黍种粒內水溶性蛋白的組成成分。

(3) 二氨基-羧基氨基酸 此类氨基酸分子中含有两个氨基与一个羧基，因此具有硷性。此类氨基酸又称为硷性氨基酸。

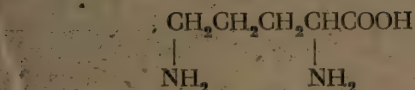
⑬ L (+) 精氨酸 ( $\alpha$ -氨基- $\delta$ -胍基正戊酸)



精氨酸大量含于某些动物性蛋白質內 (如魚精蛋白)，以及积聚在松柏类植物的發芽种子內，它在动物的蛋白質代謝上起着極重大的作用。当精氨酸受到精氨酸酶的作用时，便分解为尿素及鳥氨酸。

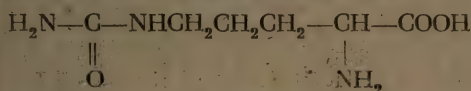


⑭ 鳥氨酸 ( $\alpha, \delta$  二氨基戊酸)



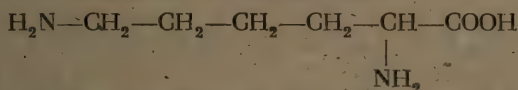
鳥氨酸是由精氨酸分解而得。

⑮ 瓜氨酸 ( $\alpha$ -氨基- $\delta$ 氨基甲酰胺-戊酸)



瓜氨酸是在西瓜的果汁中發現的，因有此名。在动植物体内也可由精氨酸形成瓜氨酸。

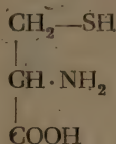
⑯ L (+) 賴氨酸 ( $\alpha, \epsilon$  二氨基己酸)



所有的蛋白質都含有賴氨酸，在魚精蛋白中含量特多。

(4) 含硫氨基酸 此类氨基酸分子中都含有硫。

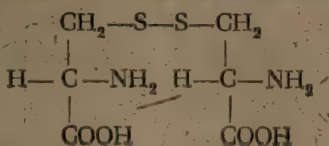
⑰ L (-) 半胱氨酸 ( $\alpha$ -氨基- $\beta$ -硫氢基丙酸)



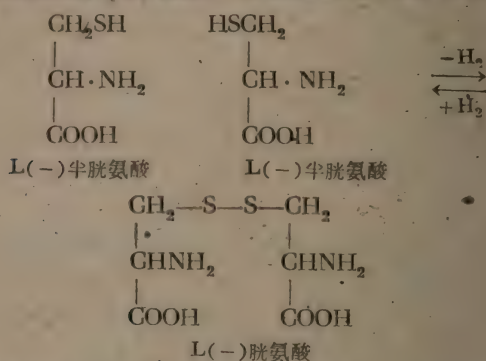
半胱氨酸在新陳代謝上起着很大的作用，因它可做为硫的来源或还原剂。

半胱氨酸与絲氨酸除了氨基与羧基外，尚含有其他的功能基 [絲氨酸中含有羟基 ( $-\text{OH}$ )，半胱氨酸中含有硫氢基 ( $-\text{SH}$ )]。由于它們含有羟基或硫氢基所以增加了它們的反应能力。

⑱ L (-) 胱氨酸 (二  $\alpha$ -氨基- $\beta$ -硫丙酸)



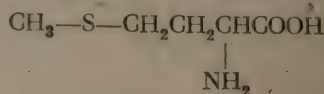
在活細胞內半胱氨酸很容易失掉氫，此時 2 個分子半胱氨酸的硫原子相連而構成胱氨酸，胱氨酸還原後也可形成半胱氨酸。



胱氨酸所含有的-S-S-基稱為雙硫基。由上面的方程式可以清楚地看到胱氨酸及半胱氨酸的相互轉變是一種氧化-還原反應。

在毛髮、角及蹄的蛋白質內胱氨酸的含量特多。

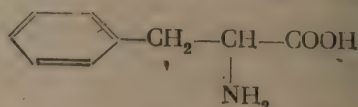
⑲ L(-) 蛋氨酸 (α-氨基-γ-甲硫基丁酸)



蛋氨酸可作為甲基的供給體，在有機體內起着極重大的作用。

2. 芳香族氨基酸

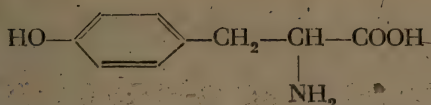
⑳ L(-) 苯丙氨酸 (α-氨基-β-苯基丙酸)



苯丙氨酸含於許多蛋白質中（魚精蛋白類中沒有），它的熔點為 283°C（同時分解）。

㉑ L(-) 酪氨酸 (α-氨基-β-對羥苯丙酸)



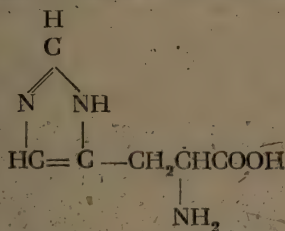


酪氨酸和亮氨酸、谷氨酸一样，广泛地存在于自然界中。它难溶于水，熔点为 $314\sim 318^\circ\text{C}$ (同时分解)。

酪氨酸在代谢过程中与苯丙氨酸有着密切的关系。它在酪氨酸酶的作用下很易氧化，同时产生暗色物质。

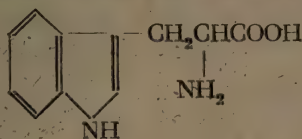
### 3. 杂环氨基酸

#### ②② L(—) 组氨酸( $\alpha$ -氨基- $\beta$ 异吡唑丙酸)



组氨酸属于硷性氨基酸，在水溶液内呈硷性反应。它大量存在于珠蛋白内，珠蛋白是血红蛋白的组成成分。

#### ②③ L(—) 色氨酸( $\alpha$ -氨基- $\beta$ -吲哚丙酸)



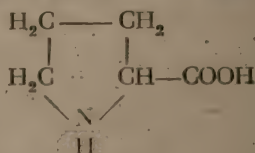
色氨酸晶体呈薄片状，难溶于水，熔点为 $289^\circ\text{C}$ ，它在新陈代谢上起着很大的作用。

### 4. 亚氨基酸

此类氨基酸含有亚氨基( $-\text{NH}$ )而不含氨基( $-\text{NH}_2$ )，所以它们是亚氨基酸而不是氨基酸。

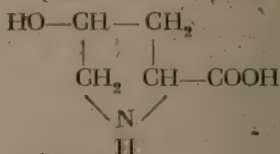
在代谢中亚氨基酸与氨基酸间有着密切的关系。由亚氨基酸可能变成氨基酸，同时它们也能与氨基酸的特殊试剂作用，所以也把它们归并入氨基酸类。

②④ L(—) 脯氨酸 (氢化吡咯- $\alpha$ -羧酸)



脯氨酸在种子蛋白质中含量特多。

②⑤ L(—) 羟脯氨酸 ( $\gamma$ -羟基-氢化吡咯- $\alpha$  羧酸)



羟脯氨酸是脯氨酸的衍生物，大量含于白明胶内。它在其他蛋白质中的含量一般较脯氨酸为少。

上述各种氨基酸在蛋白质中的存在，并不是同时确定下来，而是逐渐地由各种蛋白质的水解产物中发现的。现在已经知道在各种蛋白质的水解产物中大约有25种氨基酸。当各种蛋白质水解时，所得氨基酸的总氮量大约等于蛋白质总氮量的98~99%，这说明在蛋白质中我们尚不知道的氨基酸为数已经很少了。

## (二) 氨基酸的性质

### 1. 物理性质

(1)  $\alpha$ -氨基酸都是白色的结晶体，它们各有其特殊的结晶形状。

(2) 所有氨基酸（缬氨酸、亮氨酸、胱氨酸与酪氨酸不太溶于水）都能溶于水。除脯氨酸及羟脯氨酸能溶于酒精外，其他的氨基酸均不溶于酒精及乙醚。一切氨基酸都能溶于强硷或强酸溶液中。

(3) 除甘氨酸外，所有天然氨基酸都具有旋光性。其中以左旋者为数较多。

表 6-4

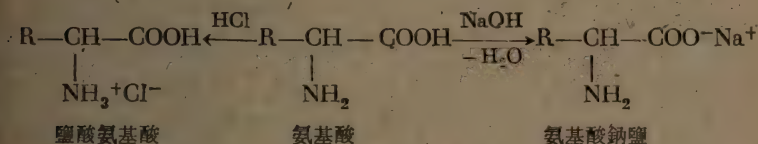
氨基酸在水溶液中的旋光度

氨基酸	比旋 $[\alpha]_D^{20}$	氨基酸	比旋 $[\alpha]_D^{20}$
L-丙氨酸	+ 2.7	L-亮氨酸	-10.8
L-精氨酸	+15.5	L-賴氨酸	+14.6
L-天門冬氨酸	+ 4.7	E-蛋氨酸	- 8.1
L-瓜氨酸	+ 3.4	L-鳥氨酸	+11.5
L-半胱氨酸	-10.4	L-苯丙氨酸	-35.1
L-胱氨酸	-276.0	L-脯氨酸	-85.0
L-谷氨酸	+11.5	L-絲氨酸	- 6.8
L-組氨酸	-39.0	L-苏氨酸(在鹽酸中測定)	-28.3
L-羥脯氨酸	-75.2	L-色氨酸	-31.5
L-異亮氨酸	+11.3	L-酪氨酸	-13.2

## 2. 化学性質

(1) 兩性性質 氨基酸是兩性電解質，即氨基酸的分子同時含有酸性的羧基與鹼性的氨基。它在酸性溶液中能游離成正離子而在鹼性溶液中又能游離成負離子，因此它們與酸或鹼作用後即可以生成鹽。

例：



(2) 等電點 氨基酸因是兩性電解質，所以在溶液中於某一 pH 時，其所含羧基與氨基的離解度可能完全相等，正負離子彼此中和成為內鹽或兩性離子。此時的 pH 就稱為該氨基酸的等電點。

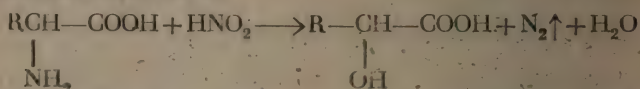
由於各個氨基酸的化學組成不同，因此它們的等電點亦各異，茲將某些氨基酸的等電點列於表 6-5 中。

表 6-5

氨基酸的等电点

氨 基 酸	等 电 点	氨 基 酸	等 电 点
甘 氨 酸	6.1	脯 氨 酸	6.4
丙 氨 酸	6.1	羟 脯 氨 酸	5.8
丝 氨 酸	5.7	苯 丙 氨 酸	5.9
缬 氨 酸	6.0	酪 氨 酸	5.7
亮 氨 酸	6.0	谷 氨 酸	3.2
甲 硫 氨 酸	5.5	天 門 冬 氨 酸	3.0
半 胱 氨 酸	5.1	组 氨 酸	7.6
胱 氨 酸	5.6	赖 氨 酸	9.7
色 氨 酸	5.9	精 氨 酸	10.8

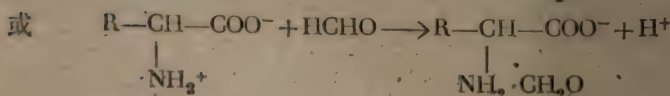
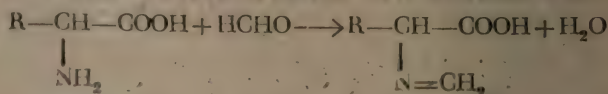
(3) 氨基酸在化学構造上是一种伯胺，故可与亞硝酸作用而形成相应的羧酸及氮气。



反应中放出的氮气，一半来自氨基酸的氨基，另一半来自亞硝酸，故测定放出氮气的多少，即能算出氨基的含量。万斯萊克 (Van Slyke) 利用此反应测定溶液中自由氨基的含量。

脯氨酸与羟脯氨酸不是伯胺，故不与亞硝酸起同样作用。

(4) 氨基酸分子中的羧基与其邻近的氨基互相影响，所以不能用酸滴定其氨基的硷性，也不能用硷滴定其羧基的酸性。斯契夫 (Schiff) 氏發現甲醛可与氨基作用，因此氨基酸溶液在加入甲醛以后，可用氫氧化鈉滴定其羧基。其作用的反应式如下：

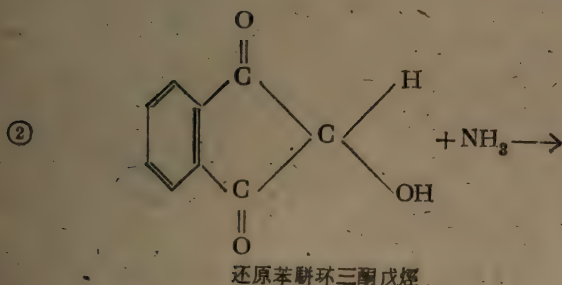
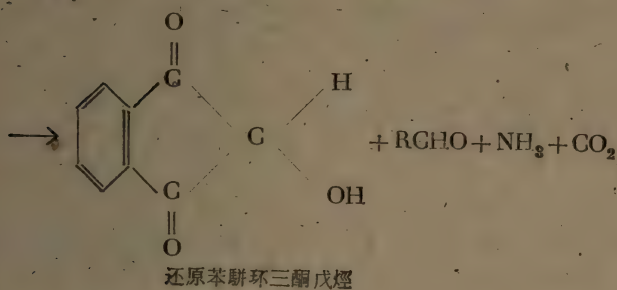
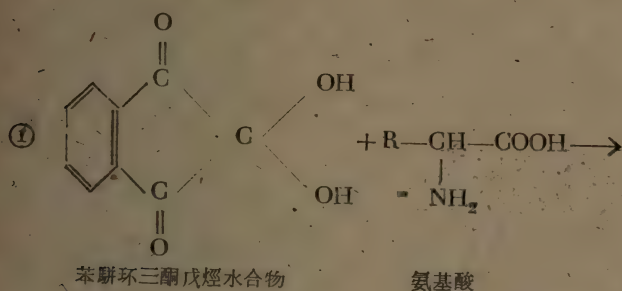


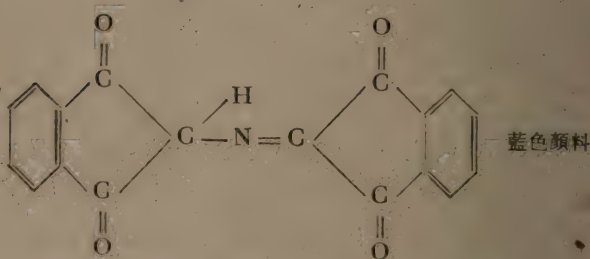
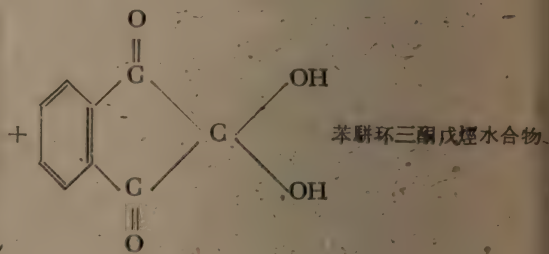
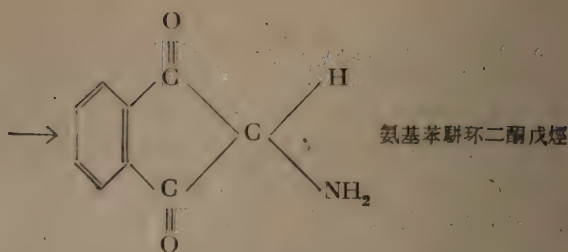
沙潤生 (Sørensen) 氏甲醛滴定法就是根据这个作用以测定溶



液中自由羧基的含量。

(5) 所有 $\alpha$ -氨基酸都可与苯腈环三酮戊脎的水合物作用而呈蓝色。在此反应中，氨基酸变成一种醛（这种醛比原来的氨基酸少含1个碳原子），同时产生二氧化碳和氨。蓝色物质是苯腈环三酮戊脎水合物与还原苯腈环三酮戊脎及氨的缩合物。其反应如下：

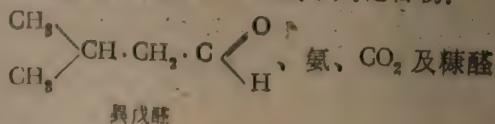




根据反应时放出二氧化碳的容积或形成蓝色的深度，可以测定氨基酸的含量。

(6) 氨基酸可与还原糖及各种醛类 (含有羰基  $>C=O$ ) 起反应。反应时作用物都分解。由氨基酸形成相应的醛、氨、二氧化碳，由糖形成糠醛或羟甲基糠醛。

例如：亮氨酸与木糖反应可形成下列化合物：



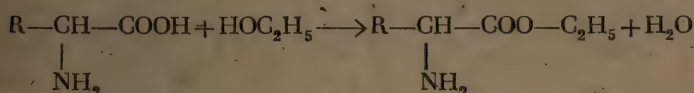
異戊醛

氨基酸与还原糖相互作用而形成的醛类，具有一定的气味，

它是使許多食品具有芳香氣味的物質。此外，由糖分解而形成的糠醛及羥甲基糠醛很易与氨基酸及蛋白質化合而产生暗色的黑色素。許多食品在制造、干燥及貯藏时变黑，便是由于黑色素形成的緣故。

溫度增高則氨基酸与还原糖之間的反应便更加强烈。

(7) 氨基酸的羧基可与醇反应而形成酯，例如氨基酸可与乙醇作用如下：



利用氨基酸酯的真空分餾法可分离并測定氨基酸。

(三) 組成各种蛋白質的氨基酸成分 蛋白質所含氨基酸的成分依蛋白質的种类不同而異，因此当不同蛋白質水解时，其所形成的各种氨基酸数量便不相同。現將数种蛋白質的分析結果列如表 6-6。

由表 6-6 所列数种蛋白質的氨基酸含量，可以看出有的蛋白質，如玉米膠蛋白，其氨基酸的总量超过100%。而另一些蛋白質，如酵母蛋白，其氨基酸的总量小于100%。第一种情况是由于蛋白質水解时有水分子加入，因此所得的数值大于 100%。第二种情况是由于我們对那些蛋白質的氨基酸成分还不完全了解的緣故。

此外，从表中也可看到某些蛋白質內完全不含某些氨基酸。例如玉米膠蛋白完全不含賴氨酸及甘氨酸。白明膠中完全不含酪氨酸及色氨酸。蛋白質的这种情况对人类及动物的营养具有很大的意义。因为在綠色植物体内能合成一切氨基酸，而动物及人体則不然。凡不能为动物或人体合成的氨基酸称之为必需的氨基酸或不可代替的氨基酸。現在已經确知，色氨酸、苯丙氨酸、蛋氨酸、賴氨酸、纈氨酸、苏氨酸、異亮氨酸及亮氨酸等八种氨基酸是人必需的氨基酸。假如以缺少某种必需的氨基酸的蛋白質做为食物时，則会引起新陈代謝作用的失常，最后便会發生疾病。

表 6-6

数种蛋白質的氨基酸含量 (%)

			玉米 面筋	小麦 面筋	大豆 蛋白	酵母 蛋白	玉米 膠蛋白	麦膠 蛋白	麻仁 蛋白	白明膠	酪蛋白
精	氨	酸	3.1	3.9	7.1	5.4	1.6	3.0	16.7	9.2	4.3
組	氨	酸	1.6	2.2	2.3	2.9	0.8	2.0	2.7	0.9	2.1
賴	氨	酸	0.8	1.9	5.8	1.6	0.0	1.3	2.6	5.3	7.6
酪	氨	酸	6.7	3.8	4.4	3.7	5.4	3.1	4.6	0.0	6.7
色	氨	酸	0.7	1.0	1.2	1.4	0.1	1.0	1.5	0.0	1.2
苯	丙	氨	6.4	5.5	5.0	4.4	6~7	—	4.2	2.4	5.0
胱	氨	酸	1.5	1.9	1~2	1.0	0.9	2.6	1.5	0~0.2	0.35
蛋	氨	酸	2.5	2~3	1.9	2.0	2.4	2~3	2.5	1.1	3.4
苏	氨	酸	4.0	2.7	4.2	5.5	2.5	3.0	—	1.7	3.8
亮	氨	酸	25.0	7.5	6.6	7.3	25.0	—	8.0	3.6	9.7
異	亮	氨	5	3.7	4.7	6.0	4.0	—	—	1.2	6.3
纈	氨	酸	4~5	4.2	4.2	5.0	2~3	—	6.0	2.7	6.5
谷	氨	酸	24.5	40.0	21.0*	—	36.6	47.0	20.8	11.6	23.3
天	門	冬	—	—	—	—	3.4	1.4	12.1	9.6	6.1
甘	氨	酸	4.3	7.2	—	—	0.0	1.8	—	26.6	0.5
丙	氨	酸	—	5.0	—	—	10.0	5.8	—	10.4	5.5
脯	氨	酸	—	—	—	—	9~12	13.0	6.3	17.2	7~8

\* 表示估計的平均百分数。

不过食品的营养价值是决定于其中各种蛋白質綜合体的氨基酸成分，而不是仅限于某一种蛋白質的氨基酸成分。

### 三、蛋白質水解液中氨基酸的分析

蛋白質的来源不同时，其氨基酸的組成及含量亦随之而異。

測定各种蛋白質的氨基酸組成及含量，不但对研究蛋白質的結構有着重要作用，而且是評定蛋白質营养价值的依据。

測定蛋白質中各种氨基酸含量的方法已漸趋完善，現在常用的有以下几种：

#### (一) 層离法

蛋白質經水解过程所产生的各种氨基酸，可利用層离法將它們分开。已分开的氨基酸再經显色剂（如苯并环三酮戊烴試剂）



显色，来进行定性和定量的测定。層离法可分为吸附、分配及离子交换三种。

1. 吸附層离法 这一方法是利用某些具有吸附性質的物質如氧化鋁、活性碳、硅藻土等做成吸附柱（裝在玻璃管內），然后将氨基酸混合液自管的上端加入，此时氨基酸被吸附在吸附柱上，随着用原溶液所用的溶剂繼續不停地来冲洗，此时在管中連續不断地發生溶解、吸附，再溶解再吸附的現象。由于各氨基酸被吸附性的强弱不同，因而彼此逐漸發生分离，故在不同時間內收集冲洗液，即可得到各种不同氨基酸的純溶液。

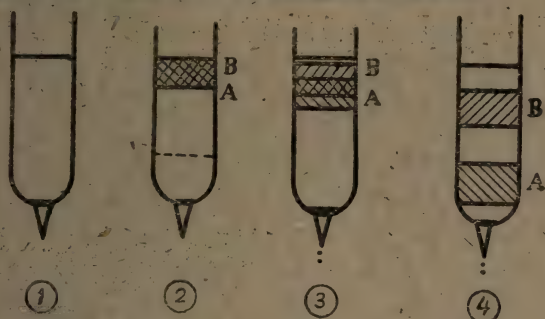


圖 6-1 两种氨基酸混合物的吸附層离法

A—吸附性較弱的氨基酸；B—吸附性較強的氨基酸；  
①—吸附柱；②—A 与 B 的混合溶液倒入吸附柱內的开始情况，点綫是溶剂到达的地方；③—加入溶剂冲洗的开始情况；④—繼續加入溶剂冲洗的情况

2. 分配層离法 这一方法是利用不同物質在两种互不混合的溶剂中的分配系数的不同而达到分离目的。它相当于一种連續性的溶剂抽提方法。分配層离法在实际应用时，可采用下列两种方法：

(1) 使用層离管，管內放入能够吸着某种溶剂(固定相)的固体物質(支持剂)，在氨基酸混合液倒入后，另用一种与固定相不相混合的溶剂(流动相)进行冲洗。这种装置与吸附層离法中所用的大致相同，其区别乃在于分配層离法不經過吸附程序，仅由溶剂的抽提而完成。

(2) 用紙做支柱，紙上吸附的水作為固定相，與水不相混合的有機溶劑作為流動相，當流動相從紙上流過時，便能達到連續液體-液體提取的目的，而使物質得到純化和分離。這種方法叫做紙型層離法。

紙型層離法的操作是在一張或一條濾紙的一端，滴上要分離的樣品，待樣品液滴風干後，使紙為水蒸汽所飽和，而後讓溶劑（如苯酚、正丁醇、苯甲醇、三甲基吡啶等）從有樣品的一端，經過毛細管的作用，流向另一端，使樣品中的混合物得到分離。這種操作經過一定時間後，將濾紙風干，並噴上苯并環三酮戊烴顯色。這樣就可以看出不同的氨基酸被分散在不同的位置上。

除上述單向操作外，還可以做双向操作。在濾紙的一角上滴上樣品，先用一種溶劑擴展後，風干，將紙調轉  $90^\circ$ ，再用另一種溶劑擴展。單向和双向操作所示圖譜如下：

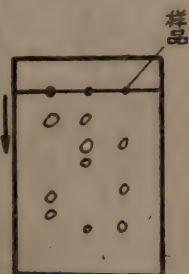


圖 6-2 單向層離

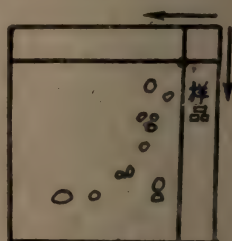


圖 6-3 双向層離

物質分離後，在圖譜上的位置是用  $R_f$  來表示。

$$R_f = \frac{\text{溶質所走的距離}}{\text{溶劑所走的距離}}$$

在一定的條件下（溶劑、溫度、濾紙等因素一致），每種氨基酸具有一定的  $R_f$  值，現將各種氨基酸的  $R_f$  值列於表 6-7。

3. 離子交換層離法 這是利用各種離子對離子交換劑的親和力程度不同而達到分離的方法。其操作手續與吸附層離法相似。在層離柱內放入離子交換劑，再將樣品溶液通過，這些性質

表 6-7

氨基酸的  $R_f$  值  
(What man No1 濾紙)

氨基酸	溶 剂			
	苯 酚-水	三甲基吡啶-水	苯甲醇-水	丁醇-水
甘氨酸	0.36	0.26	0.02	0.03
丙氨酸	0.55	0.32	0.05	0.06
纈氨酸	0.72	0.43	0.14	0.21
亮氨酸	0.80	0.55	0.21	0.35
異亮氨酸	0.83	0.53	0.20	0.34
絲氨酸	0.30	0.30	0.01	0.04
苏氨酸	0.43	0.32	0.02	0.05
蛋氨酸	0.24	0.11	0.00	0.01
脯氨酸	0.74	0.53	0.14	0.22
門冬氨酸	0.88	0.34	0.15	0.08
天門冬氨酸	0.22	0.23	0.00	0.01
谷氨酸	0.23	0.27	0.00	0.02
苯丙氨酸	0.83	0.54	0.30	0.30
酪氨酸	0.55	0.59	0.07	0.14
色氨酸	0.71	0.59	0.15	0.20
組氨酸	0.62	0.30	0.01	0.02
精氨酸	0.54	0.17	0.01	0.03
賴氨酸	0.41	0.11	0.01	0.01

相近的离子就被交换剂所吸留。用水洗去殘液后，再用洗脫剂来冲洗。在冲洗过程中，就發生一連串的洗脫交换和吸留交换現象，离子也因此向下移动。亲和力大的离子被吸留的比較牢固，因此移动較慢；亲和力小的离子被吸留的力量小，容易被冲洗下来，就跑在前面。

各种氨基酸所帶电荷不同，凡帶电荷与离子交换剂相适应的氨基酸才能进行离子交换而被保留于柱內。故可利用不同性質的交换剂把氨基酸分为三类：酸性、硷性及中性而进行分离。例如先通过弱硷型交换剂，則酸性氨基酸被吸留，再通过弱酸型的交换剂，硷性氨基酸就又与中性的分开，以后再分別处理，便得到

# 溶剂: 三甲基吡啶-水



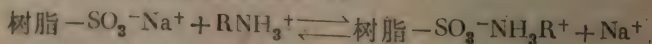
圖 6-4 一个氨基酸混合物的双向圖譜

1—賴氨酸; 2—精氨酸; 3—胱氨酸; 4—天門冬氨酸; 5—谷氨酸; 6—絲氨酸; 7—甘氨酸; 8—苏氨酸; 9—丙氨酸; 10—脯氨酸; 11—纈氨酸; 12—亮氨酸; 13—苯丙氨酸; 14—酪氨酸

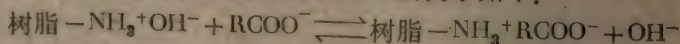
完全的分離, 或者在不同的酸度及溫度下使用同一型的离子交換劑也可以把各种氨基酸分別开来。

有兩種类型的聚合交換樹脂 (离子交換劑), 通常应用在氨基酸的分離上。正离子交換劑: 一些多磺酸基的樹脂或多羧基的樹脂。負离子交換劑: 一些多氨基的樹脂。

一个正离子交換劑將一个离子 (如  $\text{Na}^+$ ) 交換成另一个离子 (如  $\text{RNH}_3^+$ ) 的作用可以表示如下:



同样地, 一个負离子交換劑的作用可以表示如下:



## (二) 同位素稀釋法

1. 同位素及其存在量的表示方法 凡原子核中質子数目相同而中子数目不同的元素称为同位素。例如:  ${}^{12}_6\text{C}$ ,  ${}^{13}_6\text{C}$ ,  ${}^{14}_6\text{C}$  是互为同位素。已知的同位素数量在 1,000 种以上, 其中仅有 300 种左



右为稳定性的。放射性同位素的数量虽較多，但存在于自然界的尚不到50种，大多数放射性同位素是由人工制成的。

放射性与稳定性同位素都可用于同位素稀釋法，如采用稳定性同位素进行实验，一般是选取它在自然界中存在較少的一种。例如，碳有 ${}^6\text{C}^{12}$ 及 ${}^6\text{C}^{13}$ 两种稳定性同位素，后者的存在量約为前者的1%，那么 ${}^6\text{C}^{13}$ 便可以做为标记的原子。

稳定性同位素在自然界中是以恒定比例存在的。如 ${}^7\text{N}^{14}$ 与 ${}^7\text{N}^{15}$ （以下均簡写为 $\text{N}^{14}$ 与 $\text{N}^{15}$ ）在氨基酸或蛋白質中存在量的比例与在空气中的相同，都是99.63%的 $\text{N}^{14}$ 和0.37% $\text{N}^{15}$ 。这一性質是同位素法的一个基本依据。

从正常氨基酸中氮的組成来看，它是两种不同分子的混合物，其中99.63%只含有 $\text{N}^{14}$ ，0.37%只含有 $\text{N}^{15}$ ，亦即每万个分子中有9963个是含有 $\text{N}^{14}$ 和37个是含有 $\text{N}^{15}$ 。

稳定性同位素在自然界的存在量，常以原子百分数来表示，像 $\text{N}^{15}$ 的原子百分数是0.37。

如果人工制备一个含氮的样品，使其 $\text{N}^{15}$ 的含量增加到 $\frac{\text{N}^{15}}{\text{N}^{14}}$ 之比为 $\frac{200}{9800}$ ，即它含有2.00原子百分数的 $\text{N}^{15}$ 。这个数值超过正常的分布量1.63原子百分数，像这种样品可以称为含有1.63原子超额百分数（百分超）的 $\text{N}^{15}$ 。

使用原子超额百分数表示 $\text{N}^{15}$ 的濃度，具有一定的优点，現举例闡述如下：

設以9克分子含有正常分布量的样品（0.37原子百分数的 $\text{N}^{15}$ ）稀釋1克分子含有2.00原子百分数的 $\text{N}^{15}$ 的样品，則最后 $\text{N}^{15}$ 的濃度，可按下式計算得到：

$$\frac{[(1 \times 2.00) + (9 \times 0.37)]}{10} = 0.53 \text{ 原子百分数的 } \text{N}^{15}$$

这相当于 $0.16$  ( $0.53 - 0.37 = 0.16$ ) 原子超额百分数的 $\text{N}^{15}$ 。假如未經稀釋的 $\text{N}^{15}$ 濃度用1.63原子超额百分数来表示，那么

这个数值被克分子稀釋系数  $10 (9+1=10)$  去除, 即得到稀釋后的  $N^{15}$  濃度 (以原子超額百分数表示)。

2. 同位素稀釋法的原理及計算 同位素稀釋法是以一定量已知原子超額百分数(或比放射性)的一种成分加到欲測定的样品中, 經充分混合后, 再从其中提純一定量的这种成分, 測定其原子超額百分数 (或比放射性), 根据原子超額百分数(或比放射性)的降低(稀釋)比率, 就能計算出該成分在原来混合物內的含量。

当应用同位素稀釋法測定蛋白質水解液中氨基酸含量时, 首先必須合成一个  $N^{15}$  含量較高的 L-氨基酸样品。若將已知量 A 的这种氨基酸( $N^{15}$  的濃度为  $Co$ ) 加到蛋白質水解液的样品中, 充分混合, 然后再分离出这种氨基酸若干, 并加以提純, 如分离出的氨基酸具有  $N^{15}$  濃度  $Gr$ , 則由下列公式可以計算出蛋白質水解液中此氨基酸的含量 B:

$$B = A \left[ \frac{Co}{Gr} - 1 \right] \textcircled{1}$$

采用放射性元素如  $C^{14}$  来进行氨基酸測定, 其計算公式同上, 不过式中  $B$  = 水解液中原有某氨基酸的克数;  $A$  = 加入的  $C^{14}$  某氨基酸的克数;  $Co$  = 加入的  $C^{14}$  某氨基酸的比放射性;  $Gr$  = 分离的某氨基酸的比放射性。

同位素稀釋法是分析氨基酸最准确的一种方法。此法的另一优点, 是在分出及提純氨基酸的过程中, 不必要求定量的操作, 只需得到几个毫克的純品, 就可供測定之用。

### (三) 微生物分析法

这一方法是利用微生物生長时, 对某种氨基酸的特殊需要性, 来測定氨基酸的含量。亦即以微生物作为蛋白質水解液中某一氨基酸的濃度的生物指示剂。

由于目前对許多种微生物的营养素的需要, 已积累了丰富的資料, 因此有条件选择适宜的菌种来进行氨基酸的測定。

① 參閱呂家鴻編著, 同位素在生理学和生物化学上的应用, 1958 第 67 頁。

乳酸菌的氨基酸需要

表 6-8

乳 酸 菌	天門冬氨酸	谷氨酸	精氨酸	組氨酸	賴氨酸	丙氨酸	胱氨酸	甘氨酸	異亮氨酸	亮氨酸	蛋氨酸	苯丙氨酸	脯氨酸	絲氨酸	蘇氨酸	色氨酸	酪氨酸	纈氨酸	正亮氨酸	正纈氨酸	羧脯氨酸
阿拉伯聚糖乳杆菌17-5 ( <i>L. arabinosus</i> )	±	+	±	-	±	-	+	-	+	+	±	±	-	+	±	+	±	+	-	-	-
干酪乳杆菌 ( <i>L. casei</i> )	+	+	+	±	±	±	+	-	±	+	±	+	-	+	±	+	+	+	-	-	-
戊糖乳杆菌124-2 ( <i>L. Pent sus 124-2</i> )	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
粪鏈球菌 R ( <i>S. faecalis R</i> )	+	+	+	-	+	+	±	+	+	+	-	-	-	+	+	+	±	-	-	-	-
腸膜狀明串球菌 ( <i>Leuc. mesenteroides</i> p-60)	+	+	+	+	+	±	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
乳鏈球菌 ( <i>S. Lactis L103</i> )	-	-	+	±	±	-	-	-	+	+	+	±	-	±	-	-	-	+	-	-	-

± 必須的      ± 次要的      - 不必須的

表 6-9

氨基酸的微生物測定

氨基酸	會被用作測定的菌種
丙氨酸	腸膜狀明串珠菌
精氨酸	腸膜狀明串珠菌、糞鏈球菌 R、干酪乳杆菌、戴氏乳杆菌
天門冬氨酸	腸膜狀明串珠菌、戴氏乳杆菌
胱氨酸	腸膜狀明串珠菌、阿拉伯聚糖乳杆菌
谷氨酸	腸膜狀明串珠菌、阿拉伯聚糖乳杆菌
甘氨酸	腸膜狀明串珠菌
組氨酸	腸膜狀明串珠菌、糞鏈球菌 R
異亮氨酸	阿拉伯聚糖乳杆菌、腸膜狀明串珠菌、糞鏈球菌 R
亮氨酸	阿拉伯聚糖乳杆菌、腸膜狀明串珠菌、糞鏈球菌 R、粗糙鏈孢霉
蛋氨酸	腸膜狀明串珠菌、阿拉伯聚糖乳杆菌、糞鏈球菌 R、發酵乳杆菌
賴氨酸	腸膜狀明串珠菌、糞鏈球菌 R
苯丙氨酸	腸膜狀明串珠菌、戴氏乳杆菌、阿拉伯聚糖乳杆菌
脯氨酸	腸膜狀明串珠菌、短乳杆菌
絲氨酸	腸膜狀明串珠菌、戴氏乳杆菌
苏氨酸	糞鏈球菌 R、發酵乳杆菌
色氨酸	阿拉伯聚糖乳杆菌、糞鏈球菌 R、啤酒酵母
酪氨酸	干酪乳杆菌、戴氏乳杆菌、腸膜狀明串珠菌
賴氨酸	阿拉伯聚糖乳杆菌、腸膜狀明串珠菌、糞鏈球菌 R

微生物中以乳酸菌的营养素的需要比較复杂，特别是在氨基酸和微生素方面。每种乳酸菌虽只需要少数的几种氨基酸，但这一科中的不同的菌却具有对不同組成分的氨基酸的营养要求。

乳酸菌在代謝作用过程中，会釋出酸到培养基里去，故在一定時間內，所生成酸的量，可以做为它們代謝活动力的一种衡量。如果在培养基中除去被測定的氨基酸外，其他的营养素都具



备，則微生物在这种培养基中生長时，所产生酸的量，可以做为该氨基酸的增加量的一个函数来研究，从而得到一个标准曲线。有了标准曲线，即可用于蛋白質水解溶液中該氨基酸的分析。

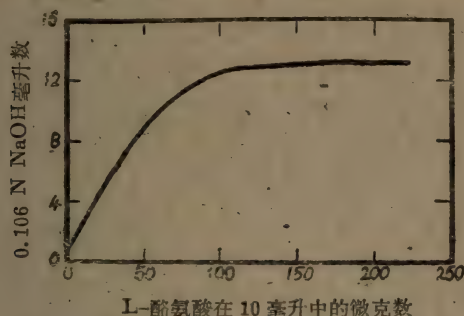


圖 6-5 L- 酪氨酸的微生物 (腸膜狀明串珠菌) 測定。在保溫箱中放置72小时之后，測定所产生的酸的量

### 第三节 蛋白質的顏色反应

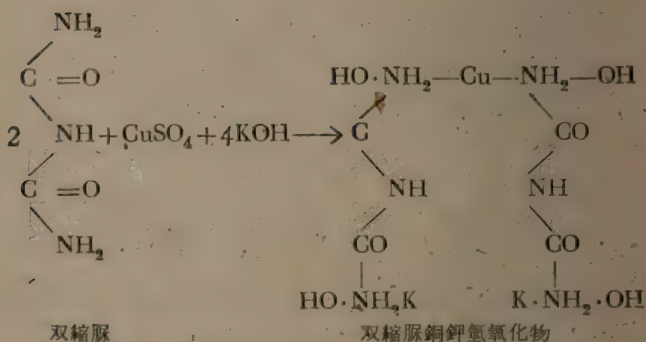
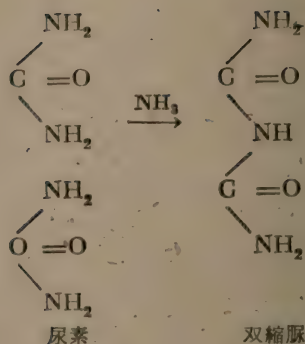
蛋白質为許多氨基酸結合而成，这些氨基酸中如酪氨酸、色氨酸、苯丙氨酸、胱氨酸及精氨酸等所含有的基团能与某些化学试剂作用产生特有的颜色。当确定了蛋白質中所含氨基酸的成分与構造时，对于蛋白質的許多特殊颜色反应乃得以明了。即蛋白質所以呈某颜色反应，是因其本身含有某种氨基酸之故。

氨基酸所成的肽鏈也可呈特殊的颜色反应。

常用的蛋白質颜色反应有下列数种：

#### 一、双縮脲反应

將尿素  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$  加热至  $132^\circ\text{C}$ ，則丙分子尿素分出 1 分子氨而形成双縮脲 (双尿素)  $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$ 。双縮脲在硷性溶液中能与硫酸銅結合而生成粉紅色的复杂化合物，这一呈色反应称为双縮脲反应。



蛋白質分子中含有許多肽鍵，因此所有的蛋白質都可呈双縮脲反應。

除双縮脲和蛋白質以外，其他凡含有兩個氨基甲酰基 ( $-\text{CONH}_2$ ) 的物質例如草酰二胺 ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}_2$ )、丙二酰肼 ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$ ) 都能呈双縮脲反應。

總之，凡含有兩個以上肽鍵的物質，不論它們是直接連結或經過 1 個氮原子或 1 個碳原子互相連結，均能呈双縮脲反應。

當蛋白質分子中肽鍵多的時候，此反應為紫色，肽鍵少的时候為紅色，若為二肽則不呈色。因此當蛋白質進行水解時，可利用此反應來觀察其水解的程度。

## 二、蛋白質黃色反應

蛋白質溶液加入濃硝酸時首先發生沉淀，若加熱則產生黃色，再加鹼則黃色變成橘黃色。這個反應稱為蛋白質黃色反應。

這個反應是由于苯丙氨酸、酪氨酸與色氨酸中的苯環進行硝化作用後產生黃色硝基苯的衍生物所致。

凡含有此三種環狀氨基酸的蛋白質都呈蛋白質黃色反應。

## 三、米倫反應

蛋白質溶液加入米倫試劑（硝酸汞、亞硝酸汞、硝酸及亞硝酸的混合溶液）後，混合、加熱，即呈現紅色。此反應是由于蛋白質分子中含有酪氨酸的緣故。其他凡含酚基的化合物均有此反應。

白明膠及鯢精蛋白質分子中不含酪氨酸，所以它們不能產生米倫反應。

## 四、乙醛酸反應

蛋白質溶液與乙醛酸混合後，於容器邊緣緩緩加入濃硫酸，此時硫酸沉於底部，與原有混合液形成兩層，兩層的交界面有紫色環出現。此紫色為乙醛酸與色氨酸縮合物的顏色。

白明膠不含色氨酸故無此反應。



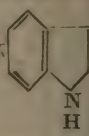
## 五、苯駢環三酮戊烴反應

凡 $\alpha$ -氨基酸都能與苯駢環三酮戊烴化合而產生藍色。故含有自由 $\alpha$ -氨基及羧基的蛋白質都有此反應。

蛋白質的顏色反應可綜合列表如下。

表 6-10

蛋白質的顏色反應

反應名稱	試 劑	顏 色	作用基 团	生成反應的氨基酸
雙縮脲反應	氫氧化鈉及硫酸銅	紫色或粉紅色	兩個以上的肽 鍵	所有蛋白質都有此反應
蛋白質黃色反應	濃硝酸及氨	黃色 → 橘黃色	苯環 	酪氨酸、苯丙氨酸及色氨酸
米倫反應	硝酸汞、亞硝酸汞、硝酸、亞硝酸的混合物	紅 色	酚基 	酪 氨 酸
乙醛酸反應	乙醛酸及濃硫酸	紫紅色	吲哚環 	色 氨 酸
苯駢環三酮戊烴反應	苯駢環三酮戊烴	藍 色	自由 $\alpha$ -氨基及羧基	$\alpha$ - 氨基酸
莫利胥試驗	$\alpha$ -萘酚及濃硫酸	紫紅色	糖	蛋白質分子中的含糖基团

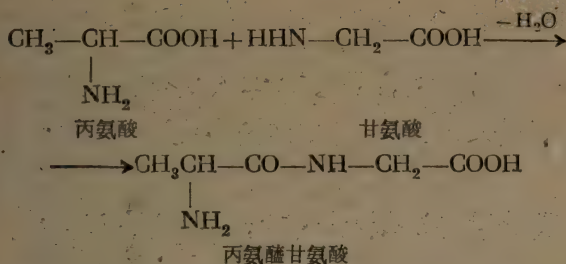
## 第四节 蛋白質的分子結構

### 一、在蛋白質分子中氨基酸的連接方式

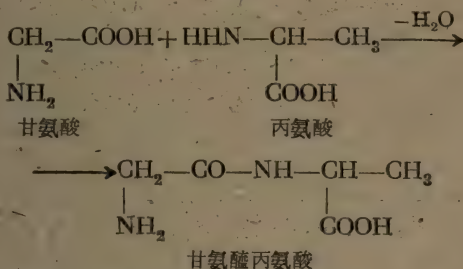
蛋白質是由許多（數百甚至數千以上的）氨基酸分子組合而成的，因此要了解蛋白質分子的構造，必須先知道在蛋白質分子中氨基酸的連接方式。

蛋白質呈現雙縮脲反應的事實，說明了在蛋白質分子中存在着許多肽鍵  $-\text{CO}-\text{NH}-$ 。肽鍵是由一氨基酸的氨基與另一氨基酸的羧基相結合而成的。例如，1 分子丙氨酸與 1 分子甘氨酸形成肽鍵的反應如下：



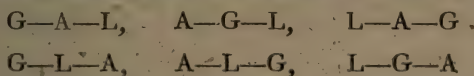


这样由 2 分子氨基酸作用而形成的化合物，称为二肽。二肽含有一个肽键。由丙氨酸和甘氨酸还可形成另一种二肽，其结合方式如下：



这两种二肽的物理及化学性质互不相同。

二肽的游离羧基或氨基可继续与另一分子的氨基酸相结合，这样便形成三肽。三肽含有两个肽键。例如，由甘氨酸(G)丙氨酸(A)所形成的甘氨酰丙氨酸可与亮氨酸(L)形成下列几种三肽：

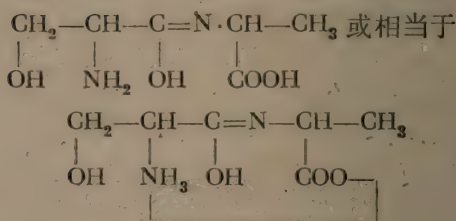
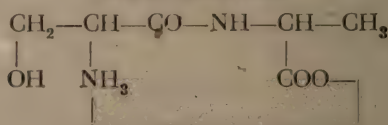
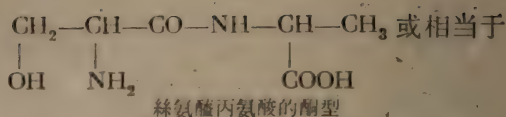


当四个氨基酸残基以肽键相结合时，可得到四肽；五个氨基酸残基以肽键相结合时可得到五肽，以此类推。这些由好几个氨基酸所形成的肽，总称为多肽。

多肽的同分异构物，数量本来已很多（四肽有 24 种，五肽有 120 种），加之肽键可以发生烯醇化作用，于是多肽的同分异构物数量便更多了。

例如，丝氨酰丙氨酸（二肽）可呈酮型及烯醇型的状态而

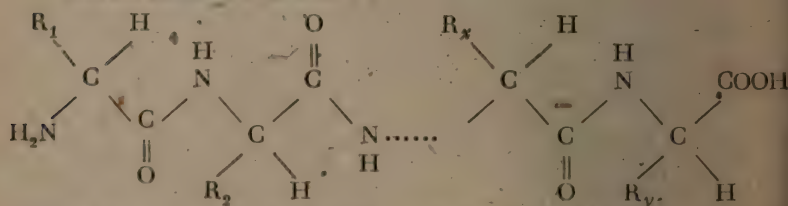
存在:



絲氨酸丙氨酸的烯醇型

費什尔(F. Fischer)氏已經用合成方法將 18 个氨基酸分子借肽鍵連接方式形成了复杂的多肽。其后曼登汉登(E. Abderhalden)氏合成了一种含 19 个氨基酸殘基的多肽。多肽的合成証实了氨基酸分子間的連接方式。

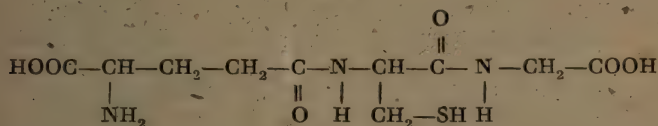
多肽的結構式可縮写如下:



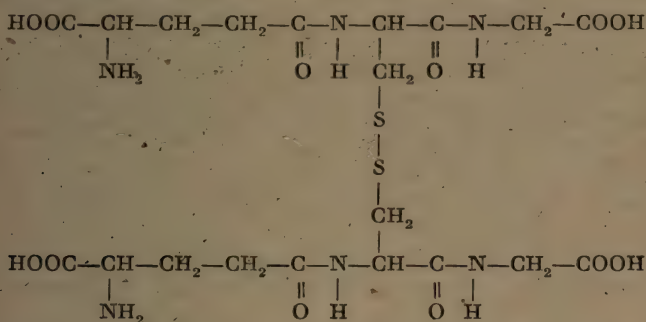
式中  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_x, \text{R}_y$  等为側鏈，当氨基酸成分不同时，側鏈亦随之而異。

当蛋白質分子完全是由中性氨基酸組成时，則只在鏈的一端有一个自由的氨基，另一端有一个自由的羧基。如蛋白質分子中含有硷性或酸性氨基酸，則在側鏈上就添加了自由的氨基或羧基。

在动植物以及微生物体内，可以发现某些多肽成游离状态存在。这些多肽是新陈代谢的重要中间产物，故具有很大的意义。例如，谷胱甘肽（三肽）便是这样的多肽，它是由甘氨酸、半胱氨酸及谷氨酸的残基所组成：



在所有的活细胞中都含有谷胱甘肽，而在小麦胚中及酵母中含量尤多。谷胱甘肽在新陈代谢上所以能起重要作用，是由于它是一种很强的还原剂，并且和半胱氨酸一样，非常容易被氧化。即硫氢基-SH 被氧化（氢被夺去），同时 2 分子还原型的 SH-谷胱甘肽以双硫键-S-S 相结合，形成 1 分子氧化型的谷胱甘肽：



谷胱甘肽的氧化型及还原型可相互转化。它对许多酶（尤其是对一些蛋白质分解酶）的活性有很大的影响。

## 二、多肽学说

由于多肽能由人工合成，再加上下面的许多事实，使得费什尔(Fischer)氏确信蛋白质分子就是一个多肽，因而创立了多肽学说。

这许多事实是：人工合成的多肽与蛋白脲相似；能与水构成胶体溶液，呈双缩脲反应及其他蛋白质的颜色反应，并能在消化

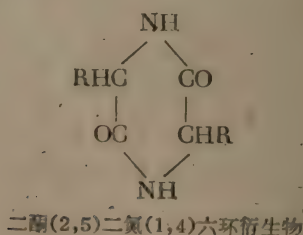
酶的作用下分解成氨基酸。此外，当蛋白質用酸、硷或酶小心地水解时，可得到一系列的多肽。

此学說的缺点是：人工合成的多肽对于許多化学和物理作用要比天然蛋白質为安定；而且它与蛋白質的最重要区别，是当給动物在皮下或靜脉注射多肽时，动物体内不能产生抗体。这說明多肽不是蛋白質本身而是構成蛋白質分子的碎塊。

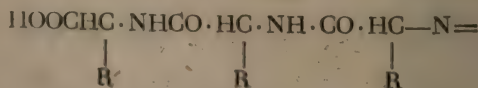
經過許多学者研究，証明蛋白質分子中的結合鍵約有 80% 是属于肽鍵，其余 20% 的鍵則为其他的結合方式。

### 三、环狀結構学說

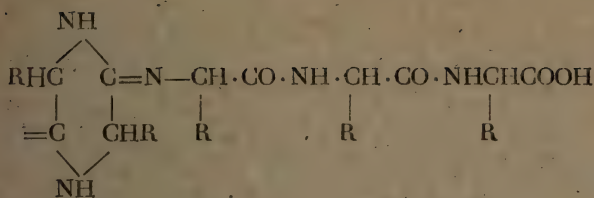
由于多肽学說不能完善地解釋蛋白質分子的結構，同时Н.Д. 澤林斯基(Н. Д. Зелинский)与Н. И. 加夫里洛夫(Н. И. Гаврилов)从蛋白質的水解产物中分离出許多二酮(2,5)二氮(1,4)六环的衍生物，因此他們認為在蛋白質分子內，除了多肽（主要为三肽）而外，尚含有由氨基酸形成的环狀構造——二酮(2,5)二氮(1,4)六环。并創立了环狀結構学說。



Н. И. 加夫里洛夫(Н. И. Гаврилов)等認為蛋白質分子的微細結構是由二酮(2,5)二氮(1,4)六环羰基上的氧与三肽鏈上氨基的氫借肽鍵結合而成，其圖式如下：







他們根據蛋白質銅鹽絡合物的吸收光譜與三肽絡合物的吸收光譜相近，於是斷定了二酮(2,5)二氮(1,4)六環是與三肽相連接的。

這個學說的缺點是：

1. 根據蛋白質銅鹽絡合物的吸收光譜來判斷所含的肽鏈為三肽是不恰當的，因為精氨酸的銅鹽絡合物也具有與蛋白質同樣的吸收光譜。

2. 二酮(2,5)二氮(1,4)六環不能為消化酶作用，若蛋白質的微細結構真實存在，而且脛鍵又能被消化酶分解的話，則以蛋白質飼養的動物的尿內，應發現大量的二酮(2,5)二氮(1,4)六環化合物，可是事實上並不如此。

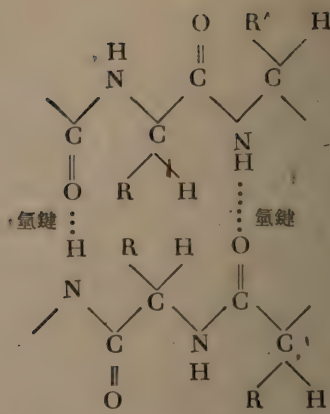
3. 在動物組織中從未發現過二酮(2,5)二氮(1,4)六環化合物的存在，但卻存在着分子量大小不等的多肽。

蛋白質結構的問題還有待科學家進一步研究，不過我們可以肯定地說，肽鍵是蛋白質分子中氨基酸之間的主要結合方式，在蛋白質分子中還可能存在着各種各樣的環狀結構〔不僅是二酮(2,5)二氮(1,4)六環〕。

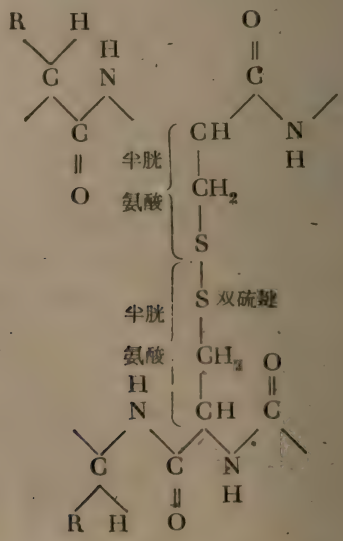
#### 四、蛋白質分子內所存在的各種不同型式的鍵

蛋白質中的氨基酸主要以肽鍵連接成為很長的多肽鏈，這些多肽鏈可再以氫鍵、雙硫鍵、鹽鍵或酯鍵互相結合，構成蛋白質分子。

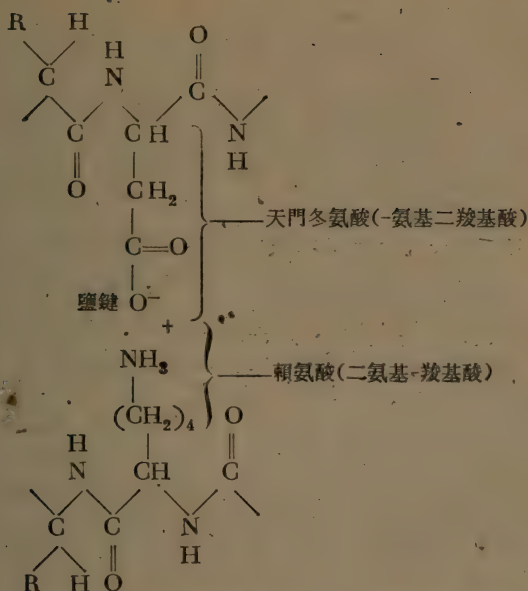
氫鍵是由一個多肽鏈上亞氨基—NH—的氫與另一多肽鏈上羧基—CO—的氧以靜電互相吸引而成的連接鍵，圖示如下：



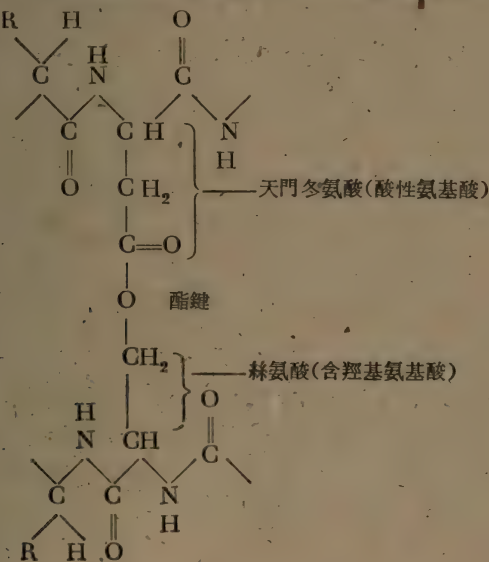
双硫键是由两个多肽链上半胱氨酸的硫氢基被氧化后而互相结合的键，图示如下：



盐键是由一个多肽链上的羧基与另一多肽链上的氨基互相结合而成的键，图示如下：



酯鍵是由一个多肽鏈上的羧基与另一多肽鏈上的羟基互相結合而成的鍵:



## 五、球狀与纖維狀蛋白質

各种蛋白質不仅所含氨基酸的成分不同，而且其分子的形式亦異，所有的蛋白質可分为纖維狀（即綫狀）和球狀兩種。

### （一）球狀蛋白質

含于动植物体内的蛋白質，絕大多數屬於球狀蛋白質。

球狀蛋白質的分子，主要是由多肽鏈構成，这种多肽鏈的長度可达数百毫微米( $m\mu$ )。虽然多肽鏈的長度相当大；但大多数蛋白質在溶液中都趋向于形成紧密的球体或橢圓体，而这种小球的直徑約为数十毫微米( $m\mu$ )。从这个事实可以推測多肽鏈是呈折叠或盤繞的形式分布于蛋白球內。此折叠或盤繞的多肽鏈位于一个平面，很多这样的平面彼此在垂直方向相連接而形成蛋白球。那么是什么力量使得蛋白質有这样的結構呢，茲解釋如下：

組成蛋白質的多肽鏈兩側有着許多側基，R 的性質是随氨基酸的种类不同而異的，它們可以分为下列三类：

第一类：R 为烴鏈、苯核，其中不含任何活性基羣，与水無亲和力，它們能阻碍蛋白質在水中溶解，所以常称它們为疏水基。其含量有时可佔蛋白質分子中 R 总数的一半。

第二类：R 为含有羧基- $\text{COOH}$  和氨基- $\text{NH}_2$  的側基，它們可以在水溶液中解离，結果羧基帶負电，氨基帶正电。由于它們和水的亲和力大，所以常称之为亲水基。亲水基使蛋白質易溶于水。

第三类：R 为含有羟基- $\text{OH}$  的側基，它們的性質介于第一类与第二类之間。

蛋白質的大分子中，疏水基团所佔体积甚大，它們在水溶液中和水的亲和力小，而彼此之間的亲和力則較大，因此多肽鏈便必然捲曲起来，形成螺旋狀，并且在捲曲时，疏水基轉向螺旋的内部；而亲水基則分布在螺旋的表面。这样形成的球狀蛋白質分子便容易溶于水。



球狀蛋白質主要是可溶于水或溶于稀的鹽溶液的蛋白質。

球狀蛋白質的分子形狀可用其分子長軸的長度与短軸的長度之比  $\frac{b}{a}$  来表示。下面列举一些例子：

蛋白質	$\frac{b}{a}$ 比值
醇溶玉蜀黍蛋白	20.1
醇溶麦膠蛋白 (小麦)	11.1
过氧化氢酶	5.8
麻仁蛋白 (大麻种子內蛋白質)	4.3
尿素酶	4.3

在变性作用时，球狀蛋白質可以轉变为纖維狀蛋白質。

## (二) 纖維狀蛋白質

含于动物的毛髮、角及蹄內的角蛋白，天然蚕絲的絲蛋白，

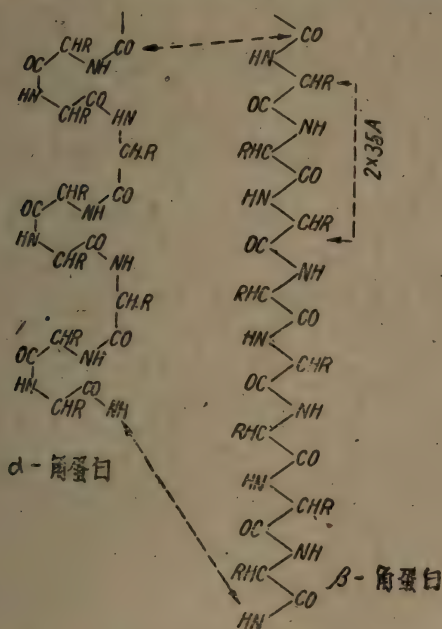


圖 6-6  $\beta$ -角蛋白摺疊成为 $\alpha$ -角蛋白

肌肉內的肌凝蛋白以及血的纖維蛋白屬於纖維狀蛋白質。

纖維狀蛋白質不溶于水，但在水中能够膨潤。其顆粒沿着纖維的縱軸整齊地排列着并構成很長的纖維結構。

纖維狀蛋白質分子的軸比球狀蛋白質大得多，而其本身的長度有時比其橫断面直徑約大數千倍。

纖維狀蛋白質是由平行排列的長多肽鏈構成(如絲蛋白)，有時多肽鏈有些曲折并形成許多整齊的摺迭(如 $\alpha$ -角蛋白)，但當用力拉引它們時，這些摺迭處伸直，長度增加，於是角蛋白的多肽鏈變成與絲蛋白類似的形狀。這種被拉开變形的稱為 $\beta$ -角蛋白。

纖維狀蛋白質多肽鏈上的各種活性基團如氨基- $\text{NH}_2$ 、羧基- $\text{COOH}$ 、硫氫基-SH、羥基等都位於多肽鏈主干上的各個不同方向，因此它們不但促進各個鏈間的相互結合，同時也促進蛋白質與其他物質的相互作用。

## 第五節 蛋白質的物理化學性質

### 一、溶解度

蛋白質的種類很多，其在水中的溶解度各不相同，有些蛋白質易溶于水；有些只在某一濃度的鹽水中溶解；還有些不溶于水，而溶于水和乙醇的混合液；最後一類則不溶于任何液體。蛋白質在這方面的不同性質可作為分類的基础。

### 二、蛋白質的分子量

蛋白質的分子量很大，其所形成的溶液多為膠體溶液。在溶液中蛋白質不但有分子存在，還有分子集合體存在，因此測定蛋白質的分子量比較困難。一般測定小分子物質分子量的方法，如沸點升高與冰點降低法，對於蛋白質都不適用，這一方面是由于蛋白質分子量大，其溶液的沸點升高與冰點降低微至無法測量，另一方面是溫度稍高蛋白質即變性凝固。

目前測定蛋白質分子量的方法有：滲透壓、擴散、粘度、沉降平衡及沉降速度等。其中以沉降平衡及沉降速度法所得結果最為可靠。沉降速度法是以超速离心机的离心力克服蛋白質分子的擴散力。當無离心力時，蛋白質分子均勻擴散于溶液中。若加离心力並使其超過擴散力時，蛋白質分子即沉降。蛋白質分子沉降速度与分子量成正比，因此測定沉降速度即能推算出蛋白質的分子量。

各种不同的球狀蛋白質，其分子量差異極大，現列举数种如下：

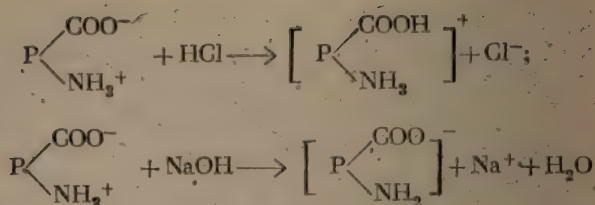
表 6-11 蛋白質的分子量（根据沉降速度來測定的）

蛋 白 質	分 子 量	蛋 白 質	分 子 量
核糖核酸酶	12,700	人的血紅蛋白	63,000
肌紅蛋白	17,000	血清球蛋白	176,000
乳清蛋白	17,400	过氧化氢酶	248,000
小麦膠蛋白	26,000	大麻球蛋白	309,000
大麦膠蛋白	27,500	脲酶（大豆）	480,000
玉米膠蛋白	35,000	短枝病毒（西紅柿）	7,600,000
胃蛋白酶	35,000	斑紋病毒（菸叶）	40,000,000
卵清蛋白	44,000		

### 三、蛋白質的兩性性質

蛋白質是由各种氨基酸組成的巨大分子。分子中常含有酸性及硷性氨基酸，加之肽鏈兩端含有自由的羧基和氨基，故蛋白質仍具有若干自由的羧基和氨基。蛋白質在化学性質上与氨基酸極為相似，也是一种兩性電解質，能依照化学規律与定量的酸或硷化合成鹽。

蛋白質与鹽酸化合時，生成帶正電荷的蛋白質离子及帶負電荷的氯离子；与氫氧化鈉化合時，生成帶負電荷的蛋白質离子及帶正電荷的鈉离子，反应式如下：



蛋白質呈兼性离子  $\left( \text{P} \begin{array}{l} \text{COO}^- \\ \text{NH}_3^+ \end{array} \right)$  时，与电学上的中性粒子

相类似，因其总电荷为零。在电场内，亦即于溶液中通入直流电时，兼性离子既不向阳极也不向阴极移动。蛋白质在溶液中，可以由于 pH 之不同而变更其电荷，在酸性中蛋白质向阴极移动，而在硷性中则移向阳极。

蛋白质溶液安定的基本因素之一是它带有电荷。成兼性离子状态存在的蛋白质有着电量相同而正负相反的电荷。这样，一方面它的总电荷为零，一方面相邻离子借静电引力而迅速结合成较大聚合体。故蛋白质成兼性离子时是极易成沉淀析出的。

#### 四、蛋白质的等电点

蛋白质在水溶液中，其羧基(-COOH)与氨基(-NH<sub>2</sub>)的解离程度并不相等，亦即负离子数目不等于正离子数目。

当蛋白质分子的酸性解离与硷性解离程度一致时（其总电荷为零），溶液有着一定的 pH，此 pH 即为该蛋白质的等电点。蛋白质在等电点时不但最易形成沉淀析出，而且其他许多物理性质如粘度、膨胀性、渗透压也都变小。

大多数可溶于水的蛋白质，其羧基解离程度较其氨基为大。欲使二者解离程度相等，以期达到等电点状态，必须增加溶液的氢离子浓度。因 H<sup>+</sup> 增加，便能限制蛋白质羧基的解离（由于共同离子的效应）。当 H<sup>+</sup> 增加到某一定数量时，可使蛋白质的羧基与氨基解离程度一致。像这样一类蛋白质的等电点是偏于酸性的。



相反地，当蛋白質的氨基解离程度較羧基为大时，必須增加溶液的氫氧离子濃度，才能达到等电点状态。因  $\text{OH}^-$  的增加可以限制氨基的解离，而使与羧基的解离程度一致。像这样一类蛋白質的等电点是偏于硷性的。

蛋白質在等电点时，其羧基与氨基解离程度一致。这說明蛋白質的总电荷等于零，而不等于說溶液的  $\text{pH}=7$ （中性反应）。因蛋白質分子所含的氨基酸各異，要达到等电点状态，必須加入酸或硷，于是溶液的  $\text{pH}$  总是偏于酸性或硷性的。

当蛋白質溶液充分酸性化时，蛋白質的兼性离子即变成陽离子状态，此时它具有很大的安定性，很难成沉淀析出，甚至經煮沸后，使蛋白質失去亲水的性質（加热变性）也难析出沉淀。

同样地，当蛋白質溶液充分硷性化时，蛋白質是呈陰离子状态。此时，它也具有很大的安定性。

等电点是蛋白質特有常数之一，現將几种蛋白質的等电点列表如下：

表 6—12

数种蛋白質的等电点

蛋 白 質	等电点 (pH)	蛋 白 質	等电点 (pH)
豌豆球蛋白	3.4	乳清蛋白	5.12
卵清蛋白	4.6	血清球蛋白	5.4
酪蛋白	4.6	麻仁蛋白	5.5
白明膠	4.7~4.85	玉蜀黍蛋白	6.2
血清蛋白	4.7	麦膠蛋白	6.5
大豆蛋白	5.0		

## 五、蛋白質的膠体性質

蛋白質的分子非常大，所以具有膠体的性質。在溶液中蛋白質分子还可能形成更巨大的分子集合体，此种集合体的膠体性質更为明显。

蛋白質形成的膠体一般都是乳膠，或称亲水膠体。它們之所

以能形成乳膠，主要是由于蛋白質顆粒的表面分布有各种不同的亲水基，这些亲水基吸聚着水的分子，使蛋白質顆粒被很厚的水分子層所包圍。接近蛋白質顆粒表面的一些水分子，由于靜电力的作用，都有着严格一定的位置。离顆粒表面較远的水分子，其在溶液中的排列便較混乱。

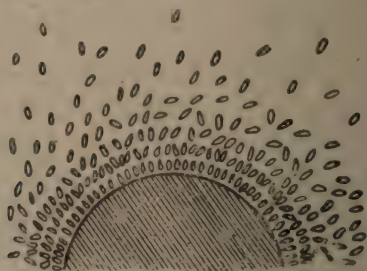


圖 6-7 蛋白球体周围的水分子分布圖解

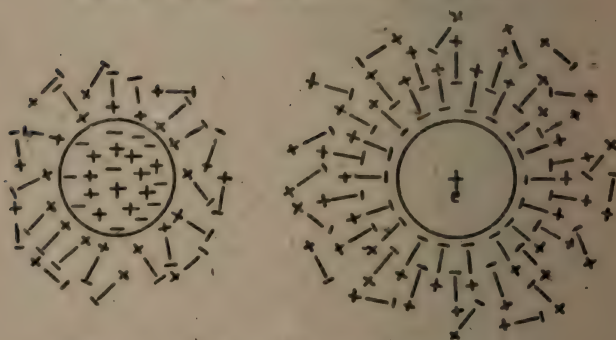


圖 6-8 在等电的（左）与帶阳电的（右）  
亲水膠粒周圍水的偶極体

蛋白質吸聚水的現象叫水合作用。这些被蛋白質吸聚着的水，在蛋白質顆粒周圍形成一層水膜，这層膜的存在能使各个顆粒彼此分离开来，因而增强蛋白質溶液的稳定性，阻止它从溶液中沉淀析出。

亲水膠体具有一种特性，即在某些条件下，能够形成凝膠，这种作用称为膠凝作用。例如，当白明膠的水溶膠（当分散体系

中分散媒是水时，这种膠体溶液便叫水溶膠）冷却时，其水溶膠会失去流动性，而轉变成一种帶有彈性的、坚硬的（能保持自己的形狀）状态，并且在这种情况下，能經久地保持其中佔凝膠質量90%以上的全部水分。

膠凝过程是不对称膠体顆粒所具有的特別性質。即在顆粒周圍由水分子所構成的水膜是不均勻的，有的部分水合作用強些，有的部分水合作用差些。顆粒結構的不对称性就使得它們彼此以一定部位（被水分子保护得最少的部分）結合，这样，原来在水分子間自由来往的膠粒，就开始彼此連結起来，而成为長鏈，然后这些長鏈又按次序彼此結成复杂的网狀結構。在网眼中，水被牢固地保持着，并且失去了活动性。溫度提高时，膠粒間的結合能力便减低，因此它們彼此互相分离，而凝膠便变稀薄了。凝膠的网狀結構能很好地說明它的彈性与膨脹現象。

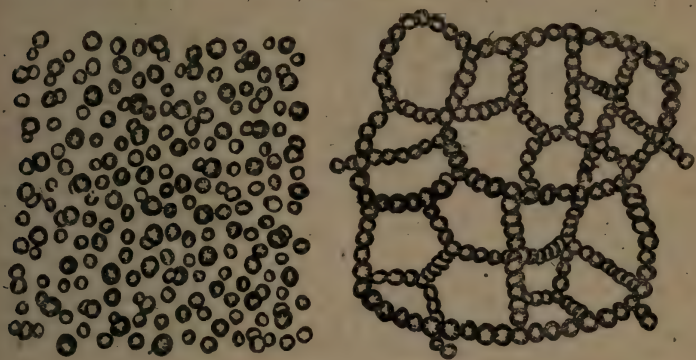


圖 6-9 在液体的水溶膠中（左）  
与凝膠中（右）膠粒的排列情况

在凝膠里面具有兩種不同形态的水；一种是化合态的水，它被蛋白質膠体粒子吸牢着；另一种是膠体粒子之間的毛細管空間所保持的游离水。

干燥过的凝膠，置于水中便能吸收大量的水分，并能在吸收水分之后扩大其容积，这样一个过程叫膨脹。与此作用發生的同



时，尚有很强压力伴随产生。干燥凝膠的吸水是由于膠粒吸引水分子，使膠粒周围的水膜增厚，膠粒間的距离便因此增大了。干燥种子的吸收水分便是这种膨脹作用（植物与动物的所有細胞原生質、活質都是主要由水分和蛋白質形成的膠体体系）。

蛋白質的膨脹过程在食品工業上起着很大的作用。如谷粒發芽时的膨脹，制面团时面粉蛋白的膨脹以及在各种糖食制品中加白明膠时膠冻的形成。所有这些过程都与蛋白質膨脹有密切的关系。

## 六、蛋白質的沉淀作用

蛋白質在水中形成亲水膠体。亲水膠体的稳定因素有二，其一为水合作用，另一为荷电。如破坏此二因素，則蛋白質發生沉淀。現將破坏水合作用及中和电荷作用簡述如下：

### （一）破坏水合作用

由于蛋白質的溶解过程与其水合作用有密切关系，因此加入任何一种能破坏水合作用的物質，便能降低蛋白質在水中的溶解度，从而促其沉淀析出。某些脫水剂如酒精、丙酮、中性鹽类（硫酸銨、硫酸鈉、氯化鈉等）的濃溶液加入于膠体溶液中，即可使膠体顆粒的水合作用降低，減低其溶解度，促使其从溶液中析出。

脫水剂的作用机理如下：脫水剂的亲水性大于蛋白質，它可与大量水分子相結合，使蛋白質膠体顆粒周围的水膜逐漸退化消失。另一方面由于膠粒永远处在不規則的布朗运动状态，故当水膜消失后，互相碰撞，在分子亲和力的影响之下，便結合形成巨大的聚合物，溶液首先發生混濁，然后出現絮狀沉淀，进而沉淀下来。

### （二）中和电荷

蛋白質为兩性電解質，其顆粒表面帶有电荷，由于所帶电荷相同，故在溶液中，各膠体顆粒間互相排斥，而不使粘合成沉。若將中性鹽的濃溶液加到蛋白質的溶液中，則一方面使蛋白質膠



体顆粒脫水，一方面中和其电荷，从而促使其粘合下沉。

水合作用及电荷对于蛋白質膠体顆粒的影响可用圖表示如下：

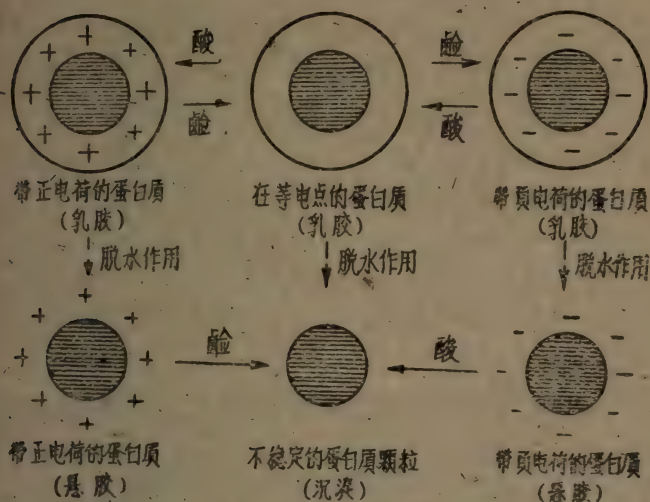


圖 6-10 蛋白質膠体顆粒的沉淀

此外，重金屬鹽如氯化汞、硝酸銀、硫酸銅及醋酸鉛等和生物硷試剂如苦味酸、磷鎢酸、鞣酸及偏磷酸等能与蛋白質化合成不溶解的蛋白質鹽，使蛋白質从溶液中沉淀出来。

## 七、蛋白質的变性及凝固

蛋白質变性作用的学說是我国学者吳宪提出的。

天然蛋白質具有一定的氨基酸成分和結構，因而有着一定的化学、物理及生物学性質。若用某种方法使天然蛋白質分子內部原有的高度規則性的排列發生变化，則蛋白質的各种性質也随之改变。性質改变后的蛋白質称为变性蛋白質；此种作用称为变性作用。

能使蛋白質变性的物理因素有干燥、加热、紫外綫照射、振盪、高頻音波等，化学因素有强酸、强硷、乙醇、濃尿素及重金

屬鹽等。

变性作用是蛋白質分子內部的一种改变。原来联系肽鏈的弱鍵被分裂，摺叠着的肽鏈伸展开来。由于这种改变，蛋白質不溶于原来可溶的溶剂中。蛋白質的可溶性是由于含有羟基、氨基及羧基，而这些極性基的絕大部分向外，因而容易与水互相吸引而溶解。在变性的蛋白質分子中，这些極性基被較多的非極性基所包围，因而不能溶于水中。

当变性作用在蛋白質等电点的环境中进行时，变性蛋白質立即結成絮狀，这是因为帶有电荷的蛋白質在此时失去了电荷，因此互相团聚而析出。此种变化称为結絮作用。若使溶液的 pH 离开等电点，絮狀物仍能溶解。將絮狀物加热，它即凝固成塊，此即蛋白質的凝固作用。

变性作用与結絮、凝固作用是有区别的。在酸性或硷性溶液中，变性蛋白質分子帶有同性的电荷，故能互相排斥而分散。当电荷除去时，即調节 pH 至等电点时，这些分子互相吸引而結成絮狀。許多变性蛋白質分子相撞而互相貫穿纏結即形成凝固物。貫穿纏結的程度愈深，其所形成的凝固物亦愈坚密。当各个分子不帶电荷，并以大量动能来互相猛烈撞击时，它們可以彼此深入貫穿，故天然蛋白質在等电点加热时能形成坚密凝固物。

蛋白質分子的相互貫穿纏結（凝固作用）一定引起分子組織的松懈（变性作用），而分子組織的松懈則未必伴有分子的相互貫穿纏結。所以說，变性是基本的作用，而結絮与凝固只是变性作用的显著表現。

蛋白質經变性后，發生下列变化：

1. 天然蛋白質的肽鏈含有双硫鍵結合形式，在它变性后产生了游离的硫氢基，故变性蛋白質硫氢基的反应性較未变性前是增强了。

2. 蛋白質变性时，其坚密的結構变成紋乱的結構，分子表面积随着增大，从而使蛋白質溶液的粘度增高。

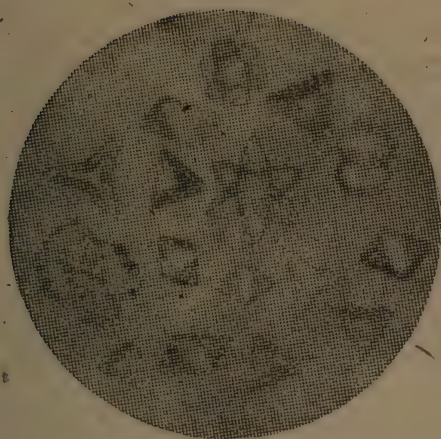


圖 6-11 (甲)麻仁球蛋白的晶体

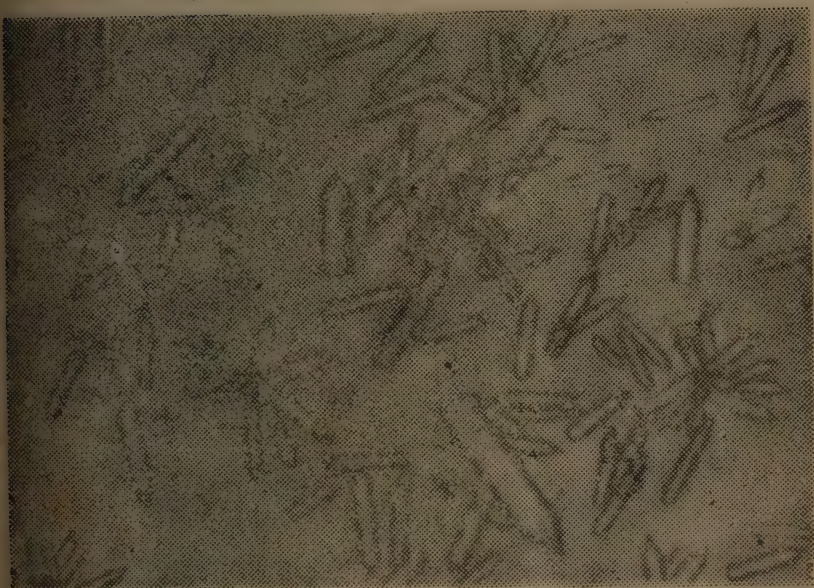


圖 6-11 (乙)馬血清清蛋白的晶体



3. 蛋白質變性以後，易為蛋白質水解酶所消化。

4. 如果蛋白質是一種酶，變性后就失去酶活性；如果是一種抗體，則減低抗體的性能。

5. 蛋白質原有的結晶性被破壞。

蛋白質的變性在生命現象中起着非常重大的作用。蛋白質變性時，不但親水性發生改變，它與其他物質相互作用的能力也發生改變。植物種子在衰老過程中，蛋白質便逐漸地、極緩慢地變性，親水性隨着減弱。雖然種子是在極適宜的條件下貯藏着，但經過一定時間後，由於蛋白質親水性的降低，所以它們便會失掉原有的發芽能力。

## 第六節 蛋白質的分類

從生物體（人類、動物、植物與微生物）中已分離出許多種蛋白質；這些蛋白質的分子量很大，構造極其複雜，直到現在尚未弄清其構造的本質，因此想按照有機化學所常用的方法，即根據化學構造來進行分類，暫時還是困難的。

目前先以蛋白質組成成分劃分為兩大類——單純蛋白質與結合蛋白質。再以它在水或其他溶劑中的不同溶解度，沉淀時所需鹽類的不同濃度，分子的大小以及來源等將單純蛋白質區分為若干小類；以所含的輔基不同將結合蛋白質區分為若干小類。

### 一、單純蛋白質

當蛋白質水解時，只分解為 $\alpha$ -氨基酸的蛋白質稱為單純蛋白質。單純蛋白質又可分為下列七類：

- |            |           |
|------------|-----------|
| 1. 清蛋白類；   | 5. 硬蛋白類；  |
| 2. 球蛋白類；   | 6. 組蛋白類；  |
| 3. 谷蛋白類；   | 7. 魚精蛋白類。 |
| 4. 醇溶谷蛋白類； |           |



## 二、結合蛋白質

当蛋白質水解时，除了产生 $\alpha$ -氨基酸以外，尚有非蛋白質物質，例如：核酸、糖、磷酸等存在，因此結合蛋白質是單純蛋白質与非蛋白質物質（或称輔基）結合而成。結合蛋白質又可分为下列五类：

1. 核蛋白类——含有核酸；
2. 磷蛋白类——含有磷酸；
3. 糖蛋白类——含有糖；
4. 有色蛋白类——含有色素；
5. 脂蛋白类——含类脂肪。

## 第七节 單純蛋白質

### 一、清蛋白类

清蛋白类在植物体内含量較少，一般的植物种子中只有0.1~0.5%。它主要存在于动物体内，大多数与球蛋白存在一起，其典型代表为卵清蛋白。此外还有血清清蛋白、乳清蛋白等。植物体内清蛋白的典型代表为小麦胚内的麦清蛋白。清蛋白类能溶于水及稀薄的中性鹽类溶液。于其溶液内添加鹽类（例如硫酸銨）达到饱和时，清蛋白便会从溶液中鹽析出来。煮沸清蛋白溶液会使它变性而成凝塊析出。清蛋白类有許多已制成晶体。

### 二、球蛋白类

球蛋白类是最普遍的蛋白質类，在植物中分布極為广泛，而且是豆科作物及油料作物种子中最重要的貯藏蛋白質。禾谷类作物种子中含量甚少。

例如：大麻种子内含有大量麻仁球蛋白；

豌豆种子内含有大量豆球蛋白；

蚕豆种子內含有大量蚕豆球蛋白；

大豆种子內含有大量大豆球蛋白；

刀豆种子內含有大量刀豆球蛋白。

这类球蛋白不溶于純水，可溶于中性鹽类的水溶液，若加硫酸銨至半飽和时（或加氯化鈉至飽和时）球蛋白即由溶液中析出。

植物球蛋白不易凝結，此与动物球蛋白經热凝結的性質不同。  
动物性球蛋白有：

血清球蛋白；

乳球蛋白；

卵球蛋白；

血清纖維蛋白元；

肌蛋白元。

（一）清蛋白类与球蛋白类的溶解度比較如下：

表 6-13 清蛋白类与球蛋白类的溶解度比較表

溶 剂	清 蛋 白	球 蛋 白
蒸餾水	溶 解	不 溶
稀薄的鹽溶液（例如氯化鈉溶液）	溶 解	溶 解
硫酸鈉的飽和溶液	溶 解	不 溶
氯化鈉的飽和溶液	溶 解	不 溶
硫酸銨的半飽和溶液	溶 解	不 溶
硫酸銨的飽和溶液	不 溶	不 溶

（二）在化学成分上清蛋白类与球蛋白类的区别：清蛋白所含甘氨酸的量極少甚至沒有，而球蛋白的甘氨酸含量則較多。

### 三、醇溶谷蛋白类

这类蛋白質为禾本科植物种子所特有的。由于它們含脯氨酸特多并于水解时产生大量的氨（以醯胺氮形式存在于蛋白質中），所以也称做脯氨酸蛋白类。当水解时除脯氨酸及氨外，它們还生成

有多量的谷氨酸，例如在麦膠蛋白中谷氨酸佔40%以上。虽然它們含有大量的谷氨酸但不呈酸性，这是因为谷氨酸分子中的羧基（在多肽鏈的側鏈上）形成鹽基的緣故。有些醇溶蛋白缺乏賴氨酸（例如玉米膠蛋白便完全不含賴氨酸），因此在营养上价值較低。

醇溶谷蛋白不溶于水、無水乙醇及其他中性溶剂，而溶于60~80%的酒精水溶液內，經热亦不凝結。

醇溶谷蛋白在电泳試驗中，表現为兩種或兩種以上成分的混合物，因此它們不是一种均匀的蛋白質。例如麦膠蛋白含有兩種成分，它們的等电点各为 pH 5 和 7。

已知的醇溶谷蛋白有下列几种：

麦膠蛋白——含于小麦及黑麦种子內；

大麦膠蛋白——含于大麦种子內；

玉米膠蛋白——含于玉蜀黍种子內；

高粱醇溶蛋白——含于高粱种子內；

燕麦蛋白——含于燕麦种子內。

#### 四、谷 蛋 白 类

这类蛋白質与醇溶谷蛋白共同存在于禾本科植物的种子中。谷蛋白类不溶于水及中性溶剂，而溶于稀酸及稀鹼液中。

已知的谷蛋白有下列几种：

麦谷蛋白——含于小麦种子中；

稻蛋白——含于水稻种子中；

谷蛋白——含于玉米种子中。

麦膠蛋白与麦谷蛋白共同形成面筋蛋白質，由于麦谷蛋白含有賴氨酸，所以二者合在一起时，营养价值便增高。

谷蛋白类不是均匀的蛋白質，它們也是多种相类似的蛋白質的混合物。

## 五、硬蛋白类

这类蛋白質存在于动物体内。它們含有多量的中性氨基酸，某些含有大量的胱氨酸。

硬蛋白类不溶于一切中性溶剂如水、中性鹽溶液及有机溶剂等。它們是小纖維狀蛋白質。

硬蛋白类的重要代表为下列两种：

角蛋白——存在于指甲、毛髮、羽毛等；

膠原蛋白——存在于一切結締組織、骨骼及軟骨中。

## 六、組蛋白类

这类蛋白質的分子量介于魚精蛋白和其他分子龐大的蛋白質之間。它們含有相当多的鹼性氨基酸(約20~30%)，所以是一类鹼性蛋白質。

組蛋白类溶解于水、稀酸溶液，但不溶于稀氨溶液，遇热不凝固。

組蛋白多存在于动物体内。如：胸腺組蛋白、鯖組蛋白等。

## 七、魚精蛋白类

这类蛋白質大量含于魚精、魚卵、脾、胸腺内，它們是最簡單的一类蛋白質(是一种多肽)，分子量較小，不超过10,000。

魚精蛋白类是由少数氨基酸構成，其中約80%是鹼性氨基酸，如精氨酸、組氨酸及賴氨酸，所以它們具有显明的鹼性(比組蛋白的鹼性要强)。

魚精蛋白溶于水、氨溶液，遇热不凝固。它們有下列几种：

鮭精蛋白；

鯖精蛋白；

鮪精蛋白；



鯉精蛋白。

## 第八节 結合蛋白質

蛋白質常和非蛋白質結合成穩定程度不同的化合物，這些化合物就是結合蛋白質。

在結合蛋白質中，有的是1個蛋白質分子與1個非蛋白質分子結合而成；有的是1個蛋白質分子與多個非蛋白質分子結合而成的化合物。非蛋白質部分叫做輔基。蛋白質與輔基之間的結合能力隨着結合蛋白質類型的不同而異。例如在磷蛋白類里，蛋白質是通過酯鍵（共價鍵）與輔基相結合的。在其它類型的結合蛋白質里，蛋白質與輔基是借着不太牢固的結合能力相結合的。這些結合能力有下列幾種：

（1）離子基之間的結合能力。即帶正電的離子基與帶負電的離子基借着靜電力而彼此相吸引。

蛋白質與有機或無機離子的結合鍵屬於這一類。

（2）非離子的極性基之間的結合能力。例如氫鍵，羥基、硫氫基、氨基等基的結合鍵。它們的生成也依靠靜電吸引力。

蛋白質與糖分子結合生成的化合物屬於這一類（糖分子上的許多極性羥基可與其他極性分子結合，結合時常有許多極性鍵起作用）。

（3）非極性基之間的結合能力。非極性基間的吸引不如（1），（2）的吸引強，它們的相互吸引只在大的、伸展的化學基（如高級脂肪酸的烴鏈）之間起作用，並受飽和烴鏈變形的影響而增強（因為當烴鏈上碳原子能自由轉動，而烴鏈可以彎折變形時，更容易互相接近，結果發生非極性吸引）。

蛋白質與磷脂的非極性基之間可能生成這種較弱的結合鍵。

### 一、脂蛋白類

這類蛋白質是由單純蛋白質與各種不同的類脂肪（如磷脂、

固醇等) 結合而成。它們之間的結合鍵可能不只一種形式，目前尚未弄得透徹。

脂蛋白中的脂類分子，可能是被裹在折疊的肽鏈里，當肽鏈有機會展開時，脂類分子就可以從中釋出。

脂蛋白是含於細胞膜和細胞內的形成成分。其所含脂類不能用蘇丹紅（脂類染料）着色，這說明它們是與蛋白質結合着的。脂蛋白在植物細胞的原生質內含量很多。

## 二、糖 蛋 白 類

這類蛋白質是由單純蛋白質與糖或糖的衍生物結合而成。動物體內的各种粘性蛋白質，如粘蛋白和類粘蛋白便屬於這一類。

## 三、磷 蛋 白 類

這類蛋白質是由單純蛋白質與磷酸結合而成，目前僅在動物體內發現，如乳中的酪蛋白、卵黃中的卵黃磷蛋白等。

## 四、色 蛋 白 類

這類蛋白質是由單純蛋白質與色素結合而成。色蛋白類中以具有吡咯環為輔基的最為重要，例如：1. 植物中葉綠素與蛋白質結合的化合物；2. 生物體中的氧化還原酶——細胞色素、過氧化氫酶、過氧化物酶；3. 人和動物血液中的血紅蛋白。

這類蛋白質的典型代表為血紅蛋白，它是由珠蛋白與亞鐵血紅素結合而成的物質。

## 五、核 蛋 白

生物體結合蛋白質中以核蛋白為最重要。核蛋白由蛋白質和核酸所組成，大量含於種子的胚內。核酸在生活細胞中擔負着重要的任務，它和基本生命現象有着非常密切的關係，這表現在下列兩方面：

1. 用微生物如酵母、細菌來進行研究，證明蛋白質的生物

合成和核酸有关系。而生物的生長，主要是蛋白質的合成，故核酸与生物的生長有关。

2. 以微生物做實驗的結果，証明核酸和遺傳有关。亦即生命的繼續和核酸有关。

核酸是由含 N 的硷（嘌呤和嘧啶）、糖（D-核糖和 D-2-脱氧核糖）和磷酸組成。根据它們含糖和含 N 硷的組成成分不同，而分为两种类型(核糖核酸和脱氧核糖核酸)，現列表比較如下：

表 6-14 兩種核酸的比較

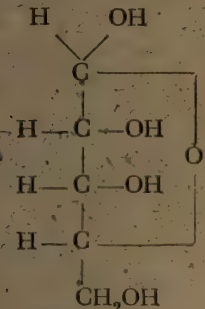
	核糖核酸 (RNA)	脱氧核糖核酸 (DNA)
磷酸	磷酸	磷酸
糖	D-核糖	D-2-脱氧核糖
含N硷	腺嘌呤、鳥便嘌呤 胞嘧啶、尿嘧啶	腺嘌呤、鳥便嘌呤 胞嘧啶、胸腺嘧啶
分子量	数万至数十万	数十万至数百万

核酸在化学上是一种什么物質呢？

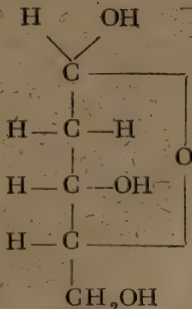
核酸是一种复杂的化合物，当在稀氨溶液中加热至 115℃，1 小时之后，可水解成为許多單核苷酸，故核酸可看做为多核苷酸。

單核苷酸进一步水解即得到磷酸、糖和含 N 硷，这几种化合物的構造式如下：

(1) 戊糖

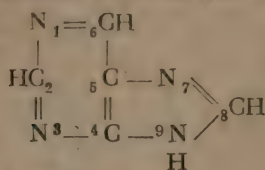


D-核糖

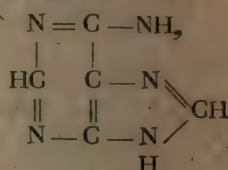


D-2-脱氧核糖

(2) 嘌呤碱类 所有嘌呤碱类都是从一个嘌呤环衍生而来。组成核酸的嘌呤化合物有腺嘌呤与鸟嘌呤两种。

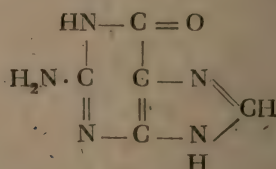


嘌呤



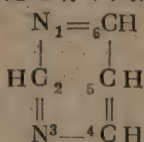
腺嘌呤

(6-氨基嘌呤)

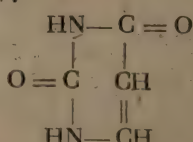


鸟嘌呤 (2-氨基-6-氧嘌呤)

(3) 嘧啶碱类 所有嘧啶碱类都是嘧啶环的衍生物。组成核酸的嘧啶碱有下列四种：

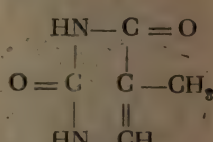


嘧啶



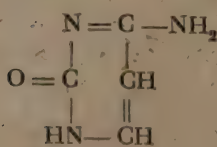
尿嘧啶

(2,6-二氧嘧啶)



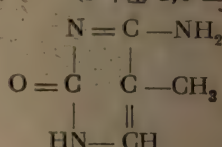
胸腺嘧啶

(5-甲基-2,6-二氧嘧啶)



胞核嘧啶

(2-氧-6-氨基嘧啶)



甲基胞核嘧啶

在单核苷酸分子中，磷酸、戊糖与含N碱是以什么方式结合的呢？

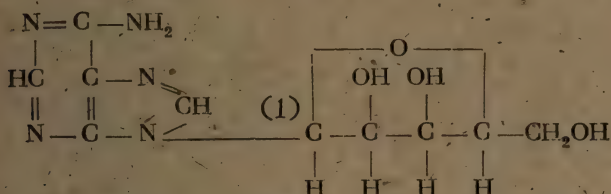
单核苷酸在不同的条件下水解时能得出不同的产物，例如：

(1) 用稀氨溶液进行水解时得到磷酸与核苷。核苷是由糖与



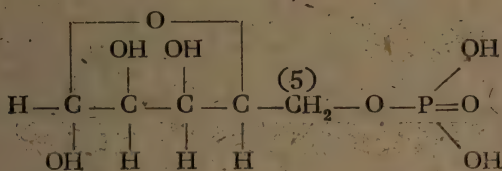
一种嘌呤或嘧啶组成的物质（与糖苷类相似的物质）。

例如：腺嘌呤与核糖相结合的化合物称为腺苷。



腺苷

(2). 用弱酸溶液进行水解时，可得到嘌呤或嘧啶化合物与磷酸和糖结合成的酯。



磷酸核糖

根据上述情况可以推断在单核苷酸分子中，糖位于中央，两端各连接着磷酸与含氮碱性化合物，其结合方式如下：

嘌呤或  $d$ -核糖或

嘧啶

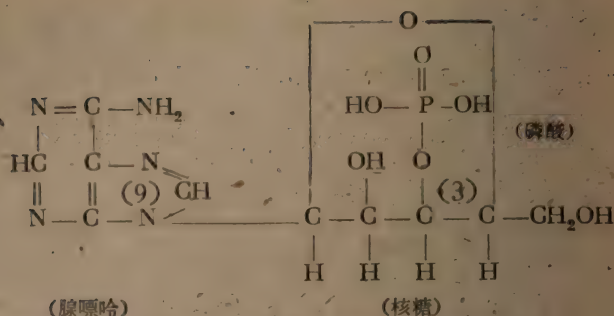
$d$ -2-脱氧核糖

——磷酸

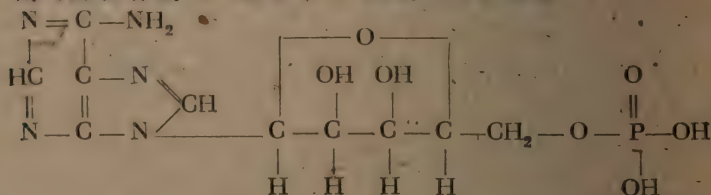
核苷

酯

由实验证明，糖是连接于嘧啶化合物的第三位置N上，或连接于嘌呤化合物第九位置N上。磷酸与糖的连接位置则不一定，有时连在核糖的第三碳原子上（如酵母腺核苷酸），也有时连在第五碳原子上（如肌腺核苷酸）。这两种核苷酸的构造式如下：



酵母腺核苷酸 (9-腺嘌呤-3-磷酸呋喃核糖酯)



肌腺核苷酸 (9-腺嘌呤-5-磷酸呋喃核糖酯)

含 N 碱 — 糖 — 磷酸

含 N 碱 — 糖 — 磷酸

含 N 碱 — 糖 — 磷酸

含 N 碱 — 糖 — 磷酸

核酸是多核苷酸，由許多个單核苷酸相互結合而成。它們是怎样相連的呢？也就是說核酸的構造是怎样的呢？

核酸分子中各个單核苷酸是借氧桥而彼此相結合的。氧桥是由一个單核苷酸中戊糖的羟基与其鄰近單核苷酸中磷酸的羟基脫去水分子而形成的。

在脫氧核糖核酸中，各种核苷酸彼此結合成長鏈，如左圖所示。

圖 6-12 脫氧核糖核酸結構的一部分

脫氧核糖核酸中各个核苷酸彼此以脫氧核糖的第三和第五碳原子与磷酸相結合。

兩条多核苷酸鏈借氢鍵相連（見圖6-13所示），而形成綫狀分子的螺旋狀結構（見圖6-14所示）。

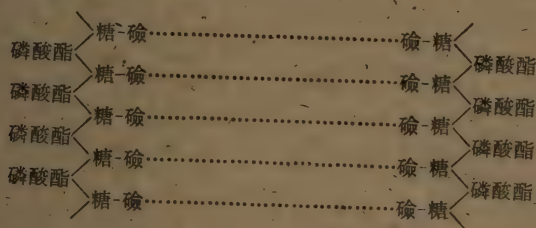


圖 6-13 脫氧核糖核酸的兩条多核苷酸鏈連結圖解（虛綫表示氢鍵）

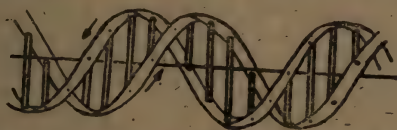


圖 6-14 脫氧核糖核酸綫狀分子結構圖解

兩条螺旋紋——磷酸脫氧核糖鏈；

水平綫——用氢鍵連接兩条鏈的一對氮鹼

脫氧核糖核酸的分子量高达數百萬，它是一種很長的細絲，其寬度等於  $20\text{\AA}$ ，長度等於  $30,000\text{\AA}$ （3 微米）。

核糖核酸的分子量較小，其結構還不太明確，只知其分子為枝鏈結構。

核糖核酸的分子量較脫氧核糖核酸為小，例如，從煙葉、花葉病毒分離出的核糖核酸的分子量為 300,000。核糖核酸的結構還不太明確，只知其分子為枝鏈結構。

在酵母、黑麥胚和動物細胞內都証實了：脫氧核糖核酸含於細胞核內，而核糖核酸則含於細胞質和細胞核內。但在活細胞內，由於細胞核與細胞質的新陳代謝緊密地結合成統一的不可分割的整體，所以在活細胞內，脫氧核糖核酸和核糖核酸常相互轉化。

表 6-15.

核糖核酸的組成

核酸的来源	化 合 物	佔核 酸 N 的百分率	核酸中的碱和磷的克 分子比(以 P 为1克分 子)	相对克分子比
酵 母	腺 嘧 哈	30.9	0.261	3.2
	鳥 便 嘧 哈	30.3	0.256	3.1
	胞 嘧 啶	17.3	0.244	3.0
	尿 嘧 啶	3.9	0.083	1.0
豬 胰	腺 嘧 哈	19.2	0.166	3.6
	鳥 便 嘧 哈	46.6	0.402	8.8
	胞 嘧 啶	14.2	0.205	4.5
	尿 嘧 啶	2.1	0.046	1.0



# 蛋白質

## 名詞对照表

中 文	俄 文	英 文
1. 氨基酸	Аминокислота	Amino Acid
2. 脂肪族氨基酸	Алифатические аминокислоты	Aliphatic amino acids
3. 中性氨基酸(一氨基一羧基酸)	Нейтральные аминокислоты (Моноамино монокарбоновые кислоты)	Neutral amino acids (Monoamino monocarboxylic acids)
4. 甘氨酸	Глицин	Glycine
5. 丙氨酸	Гликокол Аланин	Glycocol Alanine
6. 絲氨酸	Серин	Serine
7. 苏氨酸	Треонин	Threonine
8. 纈氨酸	Валин	Valine
9. 亮氨酸	Лейцин	Leucine
10. 異亮氨酸	Изо-лейцин	Iso. leucine
11. 正亮氨酸	Норлейцин	Norleucine
12. 酸性氨基酸(一氨基二羧基酸)	Кислые аминокис- лоты (Моно амино дикарбоновые кис- лоты)	Acid amino acids (Mono amino dicarb- oxylic acids)
13. 天門冬氨酸	Аспарагиновая кислота	Aspartic acid
14. 谷氨酸	Глютаминовая кислота	Glutamic acid

中 文	俄 文	英 文
15. 羧谷氨酸	Гидроксиглютаминовая кислота	Hydroxy glutamic acid
16. 硷性氨基酸 (二氨基一羧基酸)	Щелочные аминокислоты (Диаминомонокарбоновые кислоты)	Alkaline amino acids (Diamino-monocarboxylic acids)
17. 精氨酸	Аргинин	Arginine
18. 鳥氨酸	Орнитин	Ornithine
19. 瓜氨酸	Цитруллин	Citrulline
20. 賴氨酸	Лизин	Lysine
21. 半胱氨酸	Цистеин	Cysteine
22. 胱氨酸	Цистин	Cystine
23. 蛋氨酸	Метионин	Methionine
24. 芳香族氨基酸	Ароматические аминокислоты	Aromatic amino acids
25. 苯丙氨酸	Фенилаланин	Phenyl alanine
26. 酪氨酸	Тирозин	Tyrosine
27. 杂环氨基酸	Гетероциклические аминокислоты	Heterocyclic amino acids
28. 組氨酸	Гистидин	Histidine
29. 色氨酸	Триптофан	Tryptophane
30. 脯氨酸	Пролин	Proline
31. 羧脯氨酸	Оксипролин	Hydroxy proline
32. 蛋白質	Белок	Protein
33. 單純蛋白質	Простые белки	Simple proteins
34. 清蛋白类	Альбумины	Albumins
35. 球蛋白类	Глобулины	Globulins

中 文	俄 文	英 文
36. 谷蛋白类	Глютелины	Glutelins
37. 醇溶谷蛋白类	Проламины	Prolamines
38. 硬蛋白类	Альбуминоиды (протеиноиды)	Albuminoids
39. 組蛋白类	Гистоны	Histones
40. 魚精蛋白类	Протамины	Protamines
41. 結合蛋白質	Сложные белки	Conjugated protein
42. 核蛋白类	Нуклеопротеиды	Nucleo-proteins
43. 磷蛋白类	Фосфопротеиды	Phospho-proteins
44. 糖蛋白类	Гликопротеиды	Glyco-proteins
45. 色蛋白类	Хромопротеиды	Chromo-proteins
46. 脂蛋白类	Липопротеиды	Lipo-proteins
47. 肽	Пептиды	Peptides
48. 多肽	Поли пептиды	Poly-peptides
49. 谷胱甘肽	Глютатион	Glutathione
50. 核酸	Нуклеиновая Кислота	Nucleic acid
51. 核苷酸	Нуклеотид	Nucleotide
52. 两性电解质	Амфолиты	Ampholytes
53. 等电点	Изоэлектрическая точка	Isoelectric Point
54. 变性作用	Денатурация	Denaturation
55. 变性蛋白質	Денатурированные белки	Denatured Proteins
56. 谷氨酰胺	Глютамин	Glutamine

## 第七章 維 生 素

### 第一节 維生素在生物体内的功用

維生素是分子量較低、構造多样化、为人与动物营养不可缺少，而需要量極微的一类有机化合物。它不能供給热能，也不是構成生物組織的主要原料，但对調节各种新陈代謝过程却起着很大的作用。

高等綠色植物可以合成各种維生素，因此它們不需要由外界供給維生素。但高等綠色植物的某些組織，例如根、形成層和从种子分离出来的胚（培育在暗处）都不能自行合成維生素，因此，它們在發育与生長时，便需要由外界取得維生素。

由于植物界新陈代謝的类型繁多，因而各种植物的分离組織对維生素的需要亦各不同。

表 7-1 从各种植物分离的根对于硫胺素、尼克酸及吡哆的需要

維 生 素	硫 胺 素	硫胺素与尼克酸	硫胺素与吡哆素	硫胺素、尼克酸与吡哆素
植 物	亞 麻	豌豆、苜蓿、 三叶草、棉花	胡蘿卜	番茄、向日葵

不同的植物不仅对各种維生素的需要不同，而且对一种維生素分子内的不同部分的需要也不相同。例如，被分离的豌豆根需要有硫胺素，或硫胺素分子的两个部分——嘧啶与噻唑的存在才能正常生長。而被分离的番茄根只要有噻唑存在就能正常生長，这是因为它能合成嘧啶部分的緣故。

低等植物（真菌与細菌）也和高等植物分离出的組織一样，对于維生素的需要有着显著的差別。



微生物对維生素的合成与消費的关系是复杂的，細菌中有的具有維生素合成能力，也有的是在繁殖时必须由外界供应維生素。如乳酸菌在缺乏維生素  $B_1$ 、 $B_2$ 、叶酸、 $B_{12}$  时就不能繁殖。酵母在細胞內合成維生素，但如果能从外界补充一些維生素，則对發育有很大的促进作用。酵母中含有大量維生素  $B_1$ ，但它并不是合成的而是积聚的。細胞中含有丰富的維生素 D 元是合成的。接近于高等植物的霉菌对維生素的态度也很像高等植物，大多数霉菌有合成維生素的机能，但在維生素非常多的情况下，它由合成者轉变为消費者，因之維生素不但不增加反而减少。

通过微生物的活动来制备維生素被广泛的采用。如鏈孢霉、紅酵母都是有名的維生素 A 元的合成者。假囊酵母、阿氏棉桃菌在固体培养基中产核黄素可高达 5000 單位，經過紫外綫照射的啤酒酵母有 2,500~12,500 微克/100 克的維生素 D 元，比动物肝臟維生素 D 大 1000 余倍。鏈霉菌的培养液、甲烷發酵的污泥是提取維生素  $B_{12}$  的可靠来源。

維生素在發酵工業上有着重要意义。發酵是以酶为活动中心，微生物是酶的生产者，而微生物的生長及酶的活动又与維生素有着密切关系。在發酵微生物的共棲上尤其重要，主要表现在維生素的互相补給。例如酒精發酵时加麩糖化，不單純是为了糖化和分解蛋白使酵母能正常發酵，而对供应酵母必需的維生素也是不能忽視的。所以酒精發酵成績的好坏，与醪液內的維生素含量有着密切关系。

当生物体缺乏或完全没有某些維生素时，便会引起新陈代謝失常，这是由于維生素与生物体中的酶有着密切的关系。例如，尼克酰胺是構成輔酶 I 及輔酶 II 的要素；核黄素是黃酶輔基的成分；焦磷酸硫胺素是羧酶的輔酶；吡哆醛及吡哆胺的磷酸酯是氨基移換酶的輔酶；遍多酸是輔酶 A 的主要成分；生物素可能是  $\beta$  羧化作用的輔酶等。

## 第二节 維生素的分类及命名

維生素虽都是有机化合物，但却不是同屬於某一类化合物。有些是胺，有些是酸，也有些是醇、醛、酚或醌。由于它們的化学性質不同，所以只能根据其溶解度，把它們分为脂溶性和水溶性兩大类。

在脂溶性及水溶性兩类維生素中又各分为若干种，自前常根据这些維生素的生理功用或化学結構上的特征而加以命名。

維生素的名称及分类如下：

### (一) 脂溶性維生素

1. 維生素 A，即抗干眼病維生素。
2. 維生素 D，即抗佝僂病維生素。
3. 維生素 E，即生育酚。
4. 維生素 K，即凝血維生素。

### (二) 水溶性維生素

#### 1. B 族維生素：

- (1) 維生素 B<sub>1</sub>，即硫胺素或抗脚气病維生素。
  - (2) 維生素 B<sub>2</sub>，即核黄素。
  - (3) 維生素 B<sub>5</sub>，即抗癩皮病維生素，或尼克酸及尼克酰胺。
  - (4) 維生素 B<sub>6</sub>，即吡哆醇、吡哆醛及吡哆胺。
  - (5) 維生素 B<sub>11</sub>，即叶酸。
  - (6) 維生素 B<sub>12</sub>，即抗貧血病維生素。
  - (7) 遍多酸。
  - (8) 生物素。
2. 維生素 C，即抗坏血酸。
  3. 維生素 P。

B 族維生素所包括的各项，在化学構造及生理作用上，相互之間都無联系，只因它們多共同存在，所以最初錯認它們是一种維生素，称为維生素 B。后来經過繼續研究，才知道所謂的維生

素 B 并非單純物質，而是包括很多种的維生素，現在总称之为 B 族維生素。

### 第三节 脂溶性維生素

#### 一、維生素 A

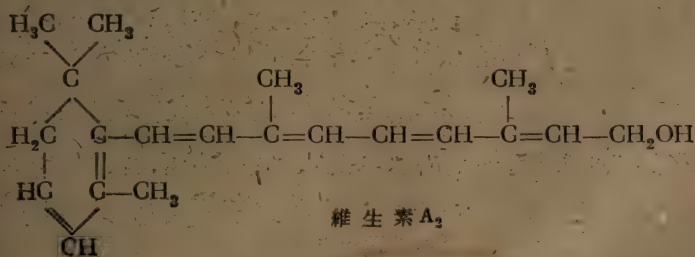
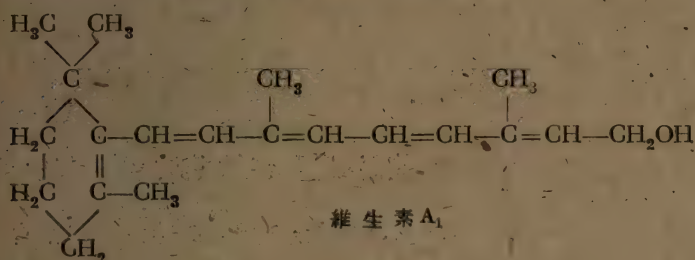
維生素 A 是在二十世紀初，从某些食物如肝、奶油和蛋黃中發現的，由于它能防治干眼病，所以又称为抗干眼病維生素。

我們的祖先很早就知道用肝类、黄花菜等来治疗眼疾(雀目、干眼病)，并且在医書上还有着記載。

##### (一) 維生素 A 的化学

維生素 A 包括  $A_1$  及  $A_2$  两种。維生素  $A_1$  存在于鹹水魚的肝臟中，而維生素  $A_2$  則存在于淡水魚的肝臟中。

維生素  $A_1$ 、 $A_2$  都是不飽和的醇，由两个  $\alpha$ -甲基丁二烯(1,3)單位及 1 个  $\beta$ -白藏酮环所組成。二者不同的地方是維生素  $A_2$  的  $\beta$ -白藏酮环內多一双鍵。它們的構造如下：





維生素 A 是一種淡黃色的粘性液體，很難結晶，不溶於水，而溶於油脂及脂溶劑中。由於它們分子中所含雙鍵數較多，故化學性質活潑，易被空氣氧化而喪失其生理功用。在無氧存在時，或在惰性氣體如氮體中，不易為熱所破壞。對鹼有抵抗力，易被紫外綫所破壞。

維生素 A 的酒精溶液在紫外綫部分的吸收光譜為：

維生素 A<sub>1</sub>——325~328 mμ;

維生素 A<sub>2</sub>——345~350 mμ;

維生素 A 在氯仿中與三氯化銻作用，可產生藍色化合物，此藍色化合物亦呈現一定的吸收光帶，如下：

維生素 A<sub>1</sub>——610~620 mμ;

維生素 A<sub>2</sub>——693~697 mμ;

這種反應常用來做食物中維生素 A 的定性及定量基礎。

## (二) 維生素 A 的功用

維生素 A 對人類及動物都很重要，飲食中長期缺乏時，在成人方面會使體重減輕並減弱對疾病的抵抗力，最易受影響的是眼睛，會發生夜盲症狀和干眼病，在幼兒方面會使發育停頓。

## (三) 維生素 A 的單位

食品內維生素 A 的含量，通常用國際單位來表示。一個國際單位的維生素 A 等於 0.6 微克（1 微克 =  $\frac{1}{1000}$  毫克）純  $\beta$ -胡蘿卜素（溶於椰子油內）或 0.3 微克的維生素 A<sub>1</sub>。

1 克純  $\beta$ -胡蘿卜素含 1,670,000 國際單位；

1 克純維生素 A<sub>1</sub> 含 3,300,000 國際單位；

1 克純維生素 A<sub>2</sub> 含 1,300,000 國際單位。

## (四) 維生素 A 的來源

維生素 A 只存在於動物組織中，在植物體內尚無發現。動物性食物中以魚肝油中含量最多，其他動物的肝臟，牛奶，奶油，蛋黃中含量亦不少。植物雖不含維生素 A，但含有維生素 A 母體，即類胡蘿卜素。類胡蘿卜素存在於胡蘿卜、番茄、菠菜以



及多种綠叶蔬菜中，其中以胡蘿卜含量最多。

現將富于維生素 A 及类胡蘿卜素的日常食物列于下表。

表 7-2 各种食物中維生素 A 或类胡蘿卜素的含量  
(以每 100 克食物計算)

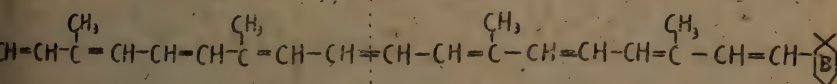
食 物			食 物		
国际單位			国际單位		
牛 肝	18300	雞 蛋	1440	雪里紅(鮮)	2434
羊 肝	28900	雞 蛋 黃	3500	雪里紅(醃)	2584
猪 肝	8700	胡蘿卜(黃)	4534	山 芋	2184
雞 肝	50900	胡蘿卜(紅)	3517	辣 椒(干)	28172
鴨 肝	8900	菠 菜	4067	苜 蓿	11783
奶 油	2700	香 菜	6285	蘿 卜 纓	2967

冬天的牛奶、奶油和雞蛋中維生素 A 的含量比夏天的要少得多，这是由于夏天的青飼料中胡蘿卜素含量較高的緣故。

#### (五) 維生素 A 元 (維生素 A 的母体)

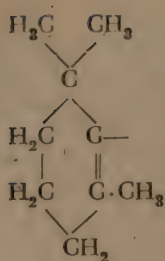
許多植物性食品含有类胡蘿卜素物質，这些物質能在动物体内轉变成維生素 A，所以我們將这些类胡蘿卜素称为維生素 A 元。

类胡蘿卜素中的 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -胡蘿卜素及玉米黃素的構造式已經确定，它們具有一共同通式，如下：

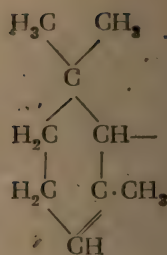


类胡蘿卜素通式

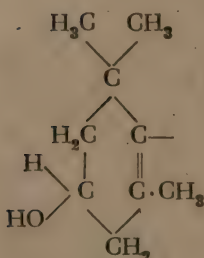
$\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -胡蘿卜素及玉米黃素在構造上的区别，仅仅是在 B 环上，如下所示：



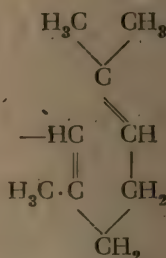
(I)



(II)



(III)



(IV)

表 7-3

类 胡 蘿 卜 素	A 环	B 环	分 子 式
$\alpha$ -胡蘿卜素	(I)	(II)	$\text{C}_{40}\text{H}_{56}$
$\beta$ -胡蘿卜素	(I)	(I)	$\text{C}_{40}\text{H}_{56}$
$\gamma$ -胡蘿卜素	(I)	(IV)	$\text{C}_{40}\text{H}_{56}$
玉米黄素	(I)	(III)	$\text{C}_{40}\text{H}_{55}\text{OH}$

將上面几种类胡蘿卜素的構造式与維生素 A 相比較时,可以推測出,这些类胡蘿卜素在直鏈的中間經水解折斷后所得的产物,例如:

1 分子  $\alpha$ -胡蘿卜素可以产生 1 分子維生素 A;

1 分子  $\beta$ -胡蘿卜素可以产生 2 分子維生素 A;

1 分子  $\gamma$ -胡蘿卜素可以产生 1 分子維生素 A;

1 分子玉米黄素可以产生 1 分子維生素 A。

在动物体内，类胡蘿卜素經胡蘿卜素酶的作用轉变为維生素 A (这种轉变在肝臟及腸壁中进行) 的效率，并不如理想那样高，1 分子  $\beta$ -胡蘿卜素只能轉变成 1 分子的維生素 A，而其余类胡蘿卜素則需要 2 分子或 2 分子以上才能轉变成 1 分子的維生素 A。

上述几种天然产品类胡蘿卜素的維生素 A 的效能列于下表：

表 7-4 类胡蘿卜素的維生素 A 的效能

类 胡 蘿 卜 素	比 較 能 力 (%)
$\beta$ -胡蘿卜素	100
$\alpha$ -胡蘿卜素	53
$\gamma$ -胡蘿卜素	26
玉米黄素	57

类胡蘿卜素的性狀：

1.  $\alpha$ -胡蘿卜素：暗紅色的板狀結晶，熔点  $187^{\circ}\text{C}$ ；

$\beta$ -胡蘿卜素：暗紅色的板狀結晶，熔点  $184^{\circ}\text{C}$ ；

$\gamma$ -胡蘿卜素：紫紅色的柱狀結晶，熔点  $178^{\circ}\text{C}$ ；

玉米黄素：紫紅色的柱狀結晶，熔点  $169^{\circ}\text{C}$ 。

2. 胡蘿卜素不溶于水而溶于油脂，耐热，容易氧化，也容易被紫外綫破坏。

3. 胡蘿卜素遇三氯化錫呈藍綠色的化合物，此化合物在  $590\text{ m}\mu$  (毫微米) 处呈显吸收光帶。

某些極少数酵母和霉菌可以合成类胡蘿卜素。例如，紅酵母在培养条件适合的情况下，每克菌体能产生数十微克( $\mu\text{g}$ )胡蘿卜素。鏈孢霉在不含胡蘿卜素的固体培养基 (三七統糠 4.5 公斤和麸皮 0.5 公斤) 上培养后，能产生 195 毫克胡蘿卜素。此外，它还

能使培养基中的蛋白質、脂肪、維生素 B<sub>2</sub>、尼克酸和維生素 B<sub>12</sub> 含量增加。鏈孢霉是一种有益的微生物，易于培养成营养丰富的产品，以供人食用或做为猪的精飼料。

## 二、維生素 D

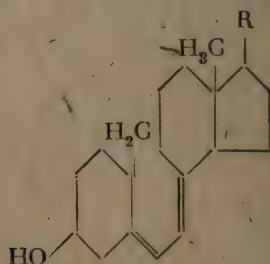
維生素 D 是在廿世紀初从魚肝油中發現的，由于它能防治佝僂病，所以又称抗佝僂病維生素。

維生素 D 只存在于动物体内。植物内含有固醇，固醇經紫外綫照射后，就会变成維生素 D，因此这些可以变成維生素 D 的固醇又被称为維生素 D 元。

自然界存在的維生素 D 元，至少有 10 种之多，植物中的麦角固醇，人体及动物体内的 7-脫氫胆固醇就是維生素 D 元的典型代表。

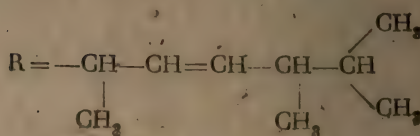
### (一) 維生素 D 的化学

目前已知的維生素 D 約为 10 种，其中以維生素 D<sub>2</sub>、維生素 D<sub>3</sub>、維生素 D<sub>4</sub> 及維生素 D<sub>5</sub> 四种較重要，它們的分子結構極相似，仅枝鏈 (R) 不同，其化学結構如下：

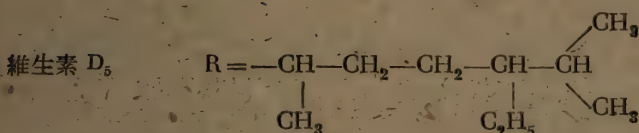
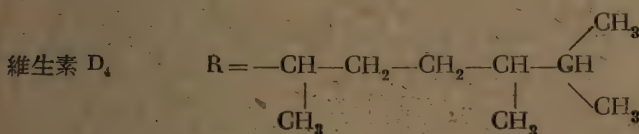
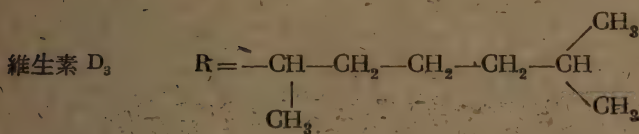


維生素 D 的通式

維生素 D<sub>2</sub>



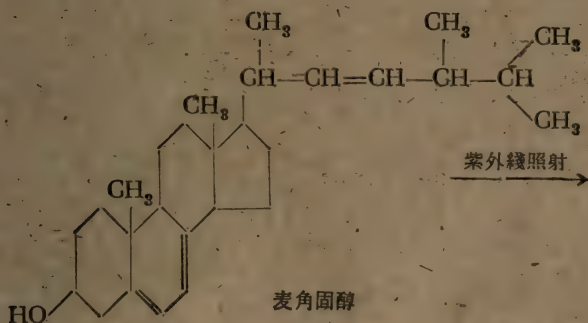


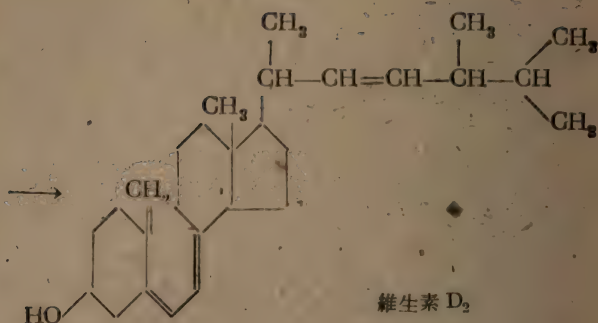


上述四種維生素 D 系由相應的固醇轉變而來，麥角固醇形成維生素 D<sub>2</sub>，7-脫氫膽固醇形成維生素 D<sub>3</sub>，22-雙氫麥角固醇形成維生素 D<sub>4</sub>，7-脫氫谷固醇形成維生素 D<sub>5</sub>。

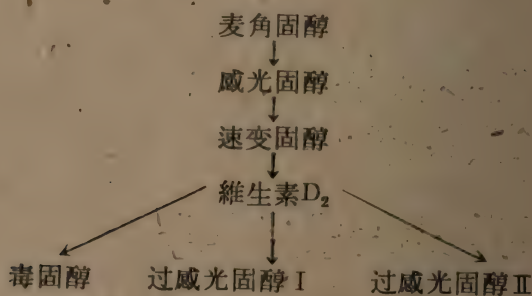
維生素 D<sub>2</sub> 及 D<sub>3</sub> 的生理功效較高，現分述如下：

維生素 D<sub>2</sub> 系由麥角固醇的醇或醚溶液經紫外綫照射制成的結晶純品。





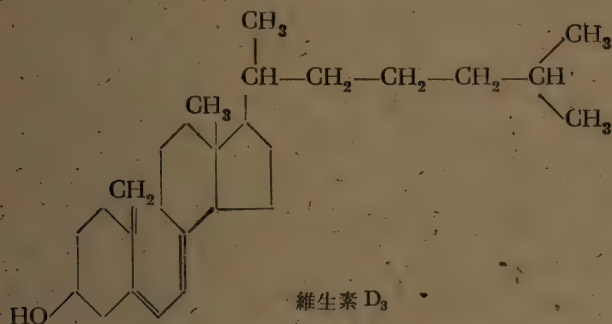
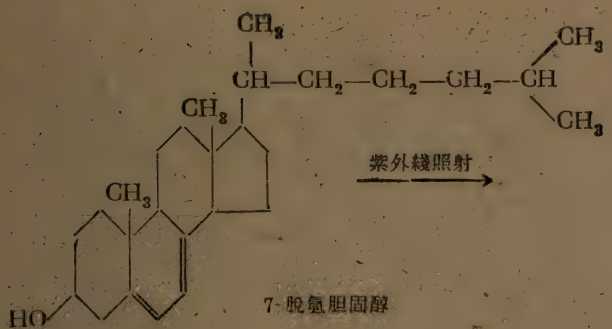
在紫外綫的照射下，麦角固醇可以轉变成成为維生素 D<sub>2</sub>，其轉变过程可簡單表示如下：



如上所述，可知麦角固醇的轉变成維生素 D<sub>2</sub> 并非一种簡單的直接变化，而是逐步的轉变。在照射过度时維生素 D<sub>2</sub> 也可繼續轉变成成为其他化合物，如有毒的毒固醇等。

麦角固醇是一种植物固醇，在动物体内尚無發現，即使随食物食进动物体内，它也不能被吸收。

維生素 D<sub>3</sub> 是由动物及人体所含的 7-脫氫胆固醇經紫外綫照射后而轉变成成的。



維生素 D<sub>3</sub> 是动物体内及魚肝油中的天然抗佝偻病因素，日光中的紫外綫能促使皮膚中的 7-脫氫胆固醇轉变成維生素 D<sub>3</sub>，所以日光浴能防治佝偻病。

性狀：

1. 維生素 D<sub>2</sub> 是無色的針狀結晶体，無臭，熔点为 115~117°C，在丙酮中的  $[\alpha]_D^{20} = +82.6^\circ$ ，不溶于水，溶于脂肪及脂溶剂中，在 265 mμ 处有一显著的吸收光帶，有耐热性。

2. 維生素 D<sub>3</sub> 也是無色結晶体，無臭，熔点为 82~83°C，在丙酮中的  $[\alpha]_D^{20} = +83.3^\circ$ ，溶于脂肪及脂溶剂，有耐热性。

## (二) 紫外綫与維生素 D 的关系

据赫斯(Hess)及溫斯脫克(Weinstock)二氏研究的結果，認為短于 312 mμ (或 3120 Å) 的光綫具有治疗軟骨病的功能，日光

为許多波長不同的光波所組成，各种光波的長度約自 2900~53,000 Å，其能刺激網膜而起色覺反应部分約自 3970~7600 Å，即所謂紅、橙、黃、綠、青、藍、紫七色光譜。紅色的光波最長，紫色的光波最短，凡短于 3,970 Å 的为紫外光，治疗軟骨病最有效力的光波約自 2,650 Å~3,120 Å。

凡光波短于 3,000 Å 的在通过大气时多被吸收，其能射达地面的很少，所以地面所受治軟骨病的紫外綫很有限。紫外綫不能透过普通的玻璃，故透过玻璃的日光不能治疗軟骨病。

### (三) 維生素 D 的功用

这类維生素具有預防及治疗佝僂病与坏骨病的功效，它是維生素中極重要的一种。

当缺乏維生素 D 时，兒童便会患佝僂病，成人則患坏骨病。

### (四) 維生素 D 的单位

每一国际單位維生素 D 等于 0.025 微克的結晶微生素  $D_2$ ，故 1 克維生素  $D_2 = 40,000,000$  国际單位，維生素  $D_3$  的效力較  $D_2$  为大，1 克維生素  $D_3 = 45,000,000$  国际單位。

### (五) 維生素 D 的来源

自然界中維生素 D 元分布甚广，动植物組織中都含有。維生素 D 不存在于植物內，只是动物体内才有。哺乳动物与鳥类的肝臟是維生素 D 最丰富的来源，牛奶、奶油、蛋黃內含量也多。

夏天的牛乳、奶油中維生素 D 含量較冬季者为多，这是由于夏季时在日光紫外綫作用下，由固醇形成維生素 D 的强度較高的緣故。

日光中紫外綫能促使人类及动物皮膚內的 7-脫氫胆固醇轉变成維生素  $D_3$ ，所以常晒太阳是取得維生素 D 最容易和最經濟的方法。

酵母中含丰富的麦角固醇，多种植物油經過紫外綫照射后便能获得維生素  $D_2$ 。



表 7-5

富于維生素 D 的食物  
(每 100 克食物的含量)

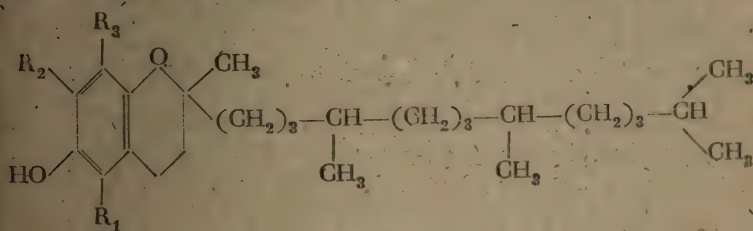
食 物	国 际 單 位	食 物	国 际 單 位
鵝 蛋 黄 (夏季)	390	肝 臟	40~50
鵝 蛋 黄 (冬季)	140	鯊 魚 肝 油	10,000
牛 乳 油 (夏季)	80~320	鯖 魚 肝 油	4,000,000~ 6,000,000
牛 乳 油 (冬季)	40~80	向 日 葵 籽 油	0
牛 乳	2.4~3.8	向 日 葵 籽 油 (經紫外綫照射)	1,000~2,000

### 三、維生素 E

維生素 E 能治疗習慣性流产、乳分泌不足、生殖力減弱、脊髓性小兒麻痺症、冻瘡等,并能配合維生素甲做抗氧剂以提高其安定性。缺乏維生素 E 則会引起腦下垂体的萎縮和生殖力受阻。

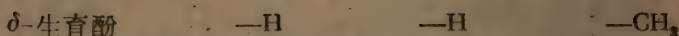
#### (一) 維生素 E 的化学

目前已知的生育酚有四种,即  $\alpha$ -生育酚、 $\beta$ -生育酚、 $\gamma$ -生育酚及  $\delta$ -生育酚。在化学構造上,这四种生育酚都是苯骈二氢吡喃的衍生物,其化学結構如下:



生育酚的通式

	$R_1$	$R_2$	$R_3$
$\alpha$ -生育酚	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$
$\beta$ -生育酚	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$	$-\text{CH}_3$
$\gamma$ -生育酚	$-\text{H}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$



这四种不同生育酚結構上的差異，仅仅在苯环上甲基的数量及位置不相同。 $\alpha$ -生育酚具有三个甲基， $\beta$ -生育酚及 $\gamma$ -生育酚具有两个，而 $\delta$ -生育酚則只有一个。苯环上甲基数量多的，在生物体内的生理效能便大，所以 $\alpha$ -生育酚的生理效能最高， $\beta$ -生育酚及 $\gamma$ -生育酚的效能为 $\alpha$ -生育酚的一半，而 $\delta$ -生育酚則仅为 $\alpha$ -生育酚的百分之一。

一般所謂的維生素 E，即指 $\alpha$ -生育酚而言。

性狀：

1. 生育酚在室溫下均为油狀液体，它們的吸收光譜位置是：

$\alpha$ -生育酚 292 m $\mu$ ，

$\beta$ -生育酚 297 m $\mu$ ，

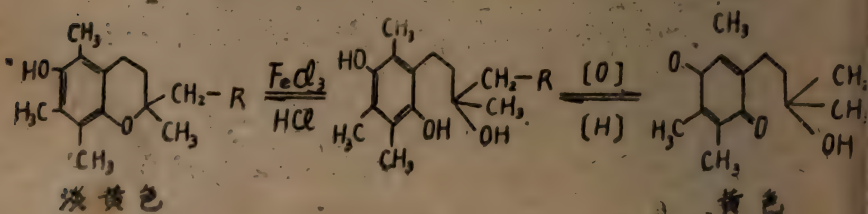
$\gamma$ -生育酚 300 m $\mu$ 。

2. 不溶于水而溶于脂肪及脂溶剂內。

3. 不易为热所破坏，在無氧环境中虽加热至 200°C 亦可不受影响。

4. 檢对它們無破坏作用，故可用皂化作用使它与脂肪中可皂化部分分离。

5. 它們会慢慢地氧化，故可用为抗氧化剂以防止脂肪的酸敗以及比較不安定的維生素类（維生素 A 及类胡蘿卜素）的氧化。抗氧化作用以 $\delta$ -生育酚力量最强，其次为 $\gamma$ -生育酚，再次为 $\beta$ -生育酚，而 $\alpha$ -生育酚最弱，这适与其生理效能相反。生育酚在氧化后即失去其生理效能。生育酚的氧化作用如下：



## (二) 維生素 E 的功用

維生素 E 与动物的生殖有关，缺乏維生素 E，則生殖力受阻。

## (三) 維生素 E 的来源

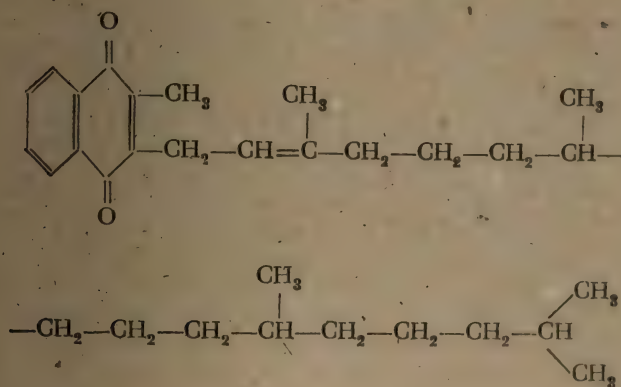
維生素 E 大多存在于植物組織中，含量最丰富的是麦胚油、棉籽油、大豆油、玉米油、向日葵油以及其他谷类的胚中。綠叶植物如菠菜、萵苣叶及苜蓿中也都含有。

## 四、維生素 K

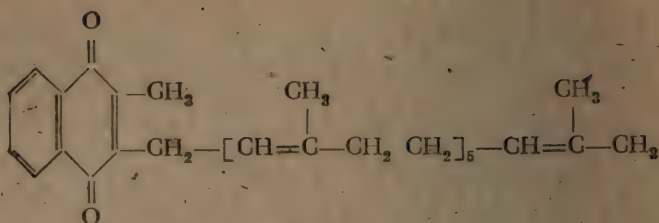
維生素 K 是血液正常凝結所必需的物质，所以又称为凝血維生素。

### (一) 維生素 K 的化学

在自然界中，現已發現两种維生素 K，一种是从苜蓿中提出的油狀物称为維生素 K<sub>1</sub>，另一种是从腐敗的魚肉中获得的結晶体，称为維生素 K<sub>2</sub>。兩者都是 2-甲基 1,4-萘醌的衍生物，其化学構造式如下：



維生素K<sub>1</sub>



維生素 $K_2$

性狀：

1. 維生素 $K_1$ 及維生素 $K_2$ 都是脂溶性物質，維生素 $K_1$  ( $C_{31}H_{46}O_2$ ) 為黃色油狀物，其醇溶液冷卻時，可呈結晶狀析出，熔點為 $-20^{\circ}\text{C}$ ，維生素 $K_2$  ( $C_{41}H_{56}O_2$ ) 為淡黃色結晶體，熔點為 $53.5\sim 54.5^{\circ}\text{C}$ 。

2. 維生素 $K_1$ 及維生素 $K_2$ 均有耐熱性，但鹼及光可將其破壞，所以保存時必須注意避光。

3. 維生素 $K_2$ 較維生素 $K_1$ 易于氧化。

## (二) 維生素K的功用

維生素K能促進血液凝固，如缺乏則會使血液凝固的時間延長而產生出血症狀。

## (三) 維生素K的來源

維生素 $K_1$ 多存於植物組織中，綠葉的含量最豐富如苜蓿、菠菜、青菜都富於維生素 $K_1$ 。維生素 $K_2$ 是許多細菌的代謝產物，哺乳動物（包括人）的腸中由於細菌作用也產生這種維生素。

# 第四節 水溶性維生素

## 一、維生素 $B_1$

維生素 $B_1$ 是發現最早的一種維生素，因它能抗腳氣病所以又稱為抗腳氣病維生素。又因它分子中含有硫及氨基，所以亦稱為硫胺素。

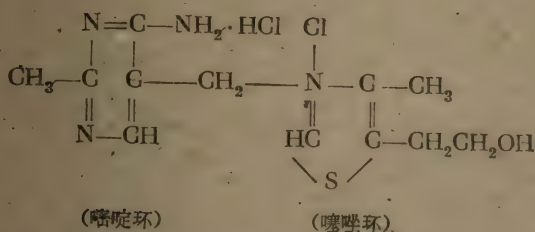
缺乏維生素 $B_1$ 會引起腳氣病，腳氣病的發現和治療以我國



为最早，在第七世紀时我国名医孙思邈即对脚气病有詳細紀載，并知用杏仁、大豆、車前子、防風等食物及葯物加以治疗。

### (一) 維生素 B<sub>1</sub> 的化学

1. 構造 維生素 B<sub>1</sub> 是由一种噻唑与一种嘧啶結合而成的化合物，它是一种硷性物質，能与酸化合成鹽。它的鹽酸鹽的構造式如下：



維生素 B<sub>1</sub> 的鹽酸鹽或鹽酸硫胺素

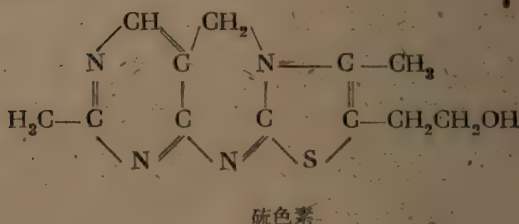
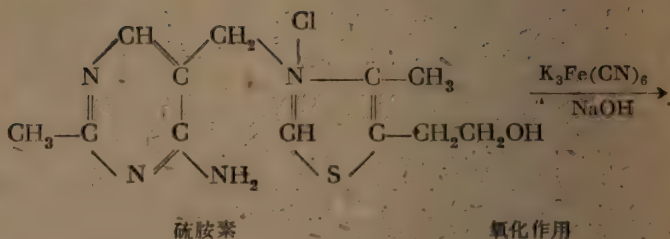
### 2. 性狀

(1) 維生素 B<sub>1</sub> 是白色粉末，其鹽酸鹽是針狀結晶体。溫度在 248~250°C 会使之熔化解。

(2) 維生素 B<sub>1</sub> 具特殊香味，極易溶于水（每 1 毫升水可溶解 1 克）而不溶于脂溶剂。

(3) 在酸性溶液中（pH 小于 3.5）維生素 B<sub>1</sub> 甚稳定，虽加热至 120°C 仍可保持其生理活性。在硷性或中性溶液中則極不稳定而易破坏。

(4) 維生素 B<sub>1</sub> 可被弱氧化剂（如高鉄氰化鉀）氧化成为一种黄色而帶藍色螢光的物質，名硫色素（C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>OS）或脫氫硫胺素，其反应式如下：

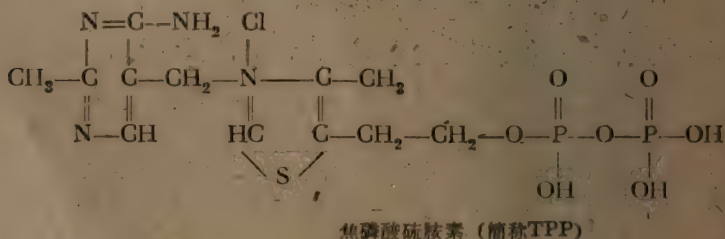


(5) 維生素 B<sub>1</sub> 在紫外綫部分的吸收光譜位置如下：

在 pH=7 (或稍大) 時，吸收光譜位置在 235~267 mμ；

pH=5.5 (或稍小) 時，吸收光譜位置在 245~247 mμ。

(6) 維生素 B<sub>1</sub> 分子中含有一個醇基，故能與酸縮合成酯，其中最重要者為與焦磷酸縮合的焦磷酸硫胺素。焦磷酸硫胺素是硫胺素在生物體內存在的主要形式。其結構式如下：



焦磷酸硫胺素是羧酶的輔酶，故又稱輔羧酶。焦磷酸硫胺素的氨基可與 6,8 二硫辛酸的羧基結合而成 6,8 二硫辛酰焦磷酸硫胺素，該化合物亦具有輔酶的作用 (是丙酮酸氧化酶系的輔酶)，其構造式如下。



#### (四) 維生素 B<sub>1</sub> 的來源

維生素 B<sub>1</sub> 在植物中分布甚廣，一般菜葉中都含有。植物種子的胚芽及上皮含量特別豐富，所以米糠及麥麩都是維生素 B<sub>1</sub> 的良好來源。酵母中維生素 B<sub>1</sub> 含量也極多。

酵母有積聚維生素 B<sub>1</sub> 的能力。影響它積聚維生素 B<sub>1</sub> 的因子為：培養基中維生素 B<sub>1</sub> 的含量，培養時間與培養溫度。

培養基中維生素 B<sub>1</sub> 的含量多，酵母積聚的量亦多。酵母對維生素 B<sub>1</sub> 的積聚作用，這是它的生理性質，不過以繁殖初期較為旺盛。培養的溫度高，酵母的維生素 B<sub>1</sub> 含量便較少，這可能是由於已積聚的維生素 B<sub>1</sub> 因細胞自己消化而又溶於培養液中。

啤酒發酵的培養基為麥芽汁，其中維生素 B<sub>1</sub> 含量豐富，發酵溫度低，時間也不很長，故所得酵母的維生素 B<sub>1</sub> 含量很高。

動物性食物中雞蛋及牛奶含豐富的維生素 B<sub>1</sub>，心、肝、腎中含量亦多，肌肉及腦組織中也都含有。

食物中維生素 B<sub>1</sub> 的含量與烹調方式有關，如蔬菜經煮熟而棄去湯汁時則維生素 B<sub>1</sub> 流失半數。烹調時若溫度不超過 100°C 則損失甚微。如溫度过高或時間過久則損失較大。如烹調時加入蘇打，則維生素 B<sub>1</sub> 損失極快。

表 7-6 食物中維生素 B<sub>1</sub> 的含量 (以每 100 克食物計算)

食 物	維生素 B <sub>1</sub> (毫克)	食 物	維生素 B <sub>1</sub> (毫克)
九二米	0.14	雞 肝	0.38
糙 米	0.35	猪 肉 (去皮)	0.53
米 糠	1.85	猪 腎	0.38
八一粉	0.25	牛 腎	0.34
麥 麩	0.62	羊 腎	0.49
猪 肝	0.40	花生仁 (生)	1.03
牛 肝	0.39	鮮豌豆	0.54
羊 肝	0.42	苜 蓿	0.24
鴨 肝	0.44	萵苣葉	0.14



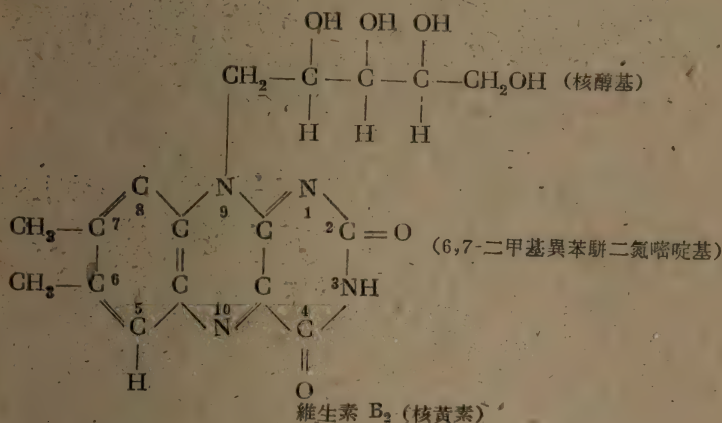
很多种微生物如枯草杆菌、大腸杆菌、黑曲霉等可以合成維生素 B<sub>1</sub>。而乳酸菌、醋酸菌、产朊圆酵母、乳脂圆酵母以及某些霉菌则需要由外界供給維生素 B<sub>1</sub> 或其組成部分来維持正常生長或促进生長。

## 二. 維生素 B<sub>2</sub> (核黄素)

維生素 B<sub>2</sub> 亦名核黄素或乳黄素。

### (一) 維生素 B<sub>2</sub> 的化学

1. 構造 維生素 B<sub>2</sub> 是含氮硷 (6,7-二甲基異苯駢二氮嘧啶) 与 D-核醇 (D-核糖还原时所形成的多元醇) 的縮合物。因为該含氮硷是一种黄色素, 所以維生素 B<sub>2</sub> 又称为核黄素。構造式如下:



### 2. 性狀

(1) 核黄素是橘黄色的針狀結晶体, 熔点为 282°C (同时分解)。

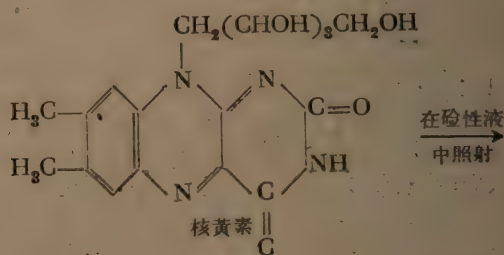
(2) 純粹的核黄素微溶于水, 極易溶于硷性溶液。其水溶液呈黃綠色螢光。

(3) 核黄素有耐热性, 在干燥状态下耐热性甚强。

(4) 核黄素在酸性溶液中并有鋅存在时, 受氢的作用生成無色核黄素。無色核黄素为無色無螢光的物質, 当它与空气振盪时,

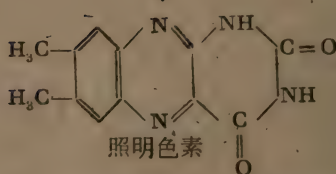
很容易重行氧化变成棕黄色。这种氧化-还原的性质是核黄素在生物体呼吸酶系统中一种重要的生理作用。

(5) 核黄素对光甚敏感，在酸性或硷性溶液中受光后，即丧失其生理效用。

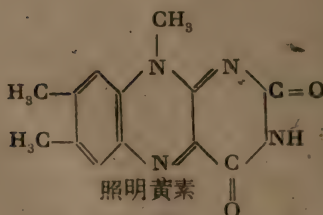


在硷性液中  
中照射

在中性或酸性  
溶液中照射

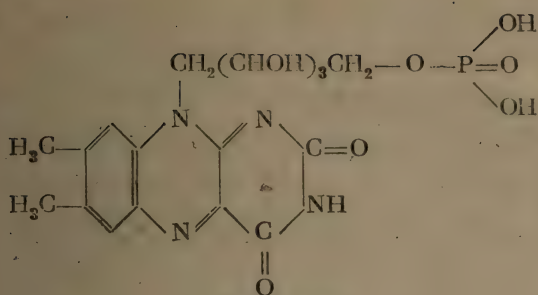


(6,7-二甲基异苯駢二氮嘧啉)



(6,7,9三甲基异苯駢二氮嘧啉)

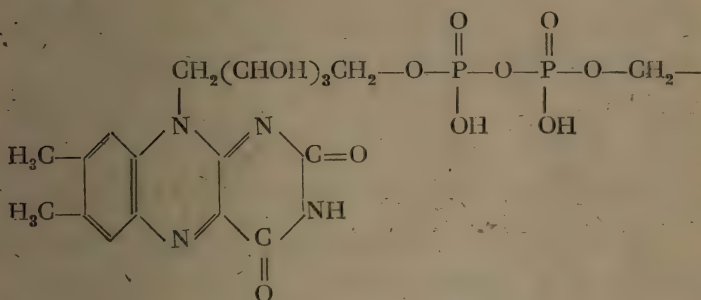
(6) 核黄素分子中的核醇可与磷酸缩合成酯，这种酯称为黄素单核苷酸（核黄素磷酸酯）。其构造如下。



黄素單核苷酸

黄素單核苷酸是黃酶的輔基，當它與特殊的蛋白質結合時，便具有催化能力。

黄素單核苷酸還可與 1 分子腺嘌呤核苷酸化合，化合後便形成腺嘌呤黄素二核苷酸，此化合物與特殊蛋白質結合時便形成另一種脫氫酶。



腺嘌呤黄素二核苷酸

## (二) 核黃素的功用

核黃素是脫氫酶的輔基成分，是很重要的遞氫體，可促進生

物氧化作用。核黄素不足时，那些需要核黄素的氧化—还原酶的合成便受到影响，結果破坏了正常的新陈代谢作用。

### (三) 維生素 B<sub>2</sub> 的來源

核黄素在生物界中分布極广，但在动植物組織中的含量則甚少。食物中以肝、腎、心、鷄蛋、牛乳、各种綠叶菜及發芽种子（如黃豆芽、綠豆芽）中含量較高，酵母中核黄素的含量較丰富。

表 7-7

食物中核黄素的含量  
(以每 100 克食物計算)

食 物	核黄素 (毫克)	食 物	核黄素 (毫克)
牛 肝	2.30	羊 心	0.56
羊 肝	3.57	猪 心	0.52
猪 肝	2.10	口 蘑	2.53
鷄 肝	1.63	香 菌	1.13
鴨 肝	1.28	紫 菜	2.07
牛 腎	1.75	苜 蓿	0.44
羊 腎	1.78	麦 麸	0.21
猪 腎	1.12	菠 菜	0.13
牛 心	0.49	甘 藍	0.15

核黄素可用微生物發酵法而取得。發酵法有細菌法、酵母法及假酵母法，現在通用的是假酵母法。

最有名的兩種假酵母是阿氏假囊酵母及棉桃阿氏菌，它們都能够合成大量核黄素。在应用阿氏假囊酵母进行固体發酵法（原料为食品厂生产代乳粉下脚豆渣和米胚芽）制核黄素时，成品中核黄素含量为 4~6 毫克/克。在应用棉桃阿氏菌进行中型深層發酵（原料为明膠 3%，玉米漿 3%，麻油 5%，磷酸二氫鉀 0.15%）制核黄素时，成品中核黄素含量为 3~5 毫克/克。

很多种細菌、酵母和霉菌能在化学配成的培养基中合成核黄素，而乳酸菌、丙酸菌和某些霉菌則需要由外界供給核黄素以維持生長或促进生長。

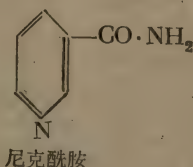
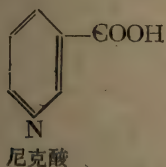


### 三、維生素 B<sub>5</sub>

維生素 B<sub>5</sub> 又称尼克酸，因它能防治癩皮病所以亦称为抗癩皮病維生素。

#### (一) 維生素 B<sub>5</sub> 的化学

1. 構造 尼克酸为一种吡啶衍生物，含有羧基，其衍生物尼克酰胺具有同样的生理功用。它的結構式如下：



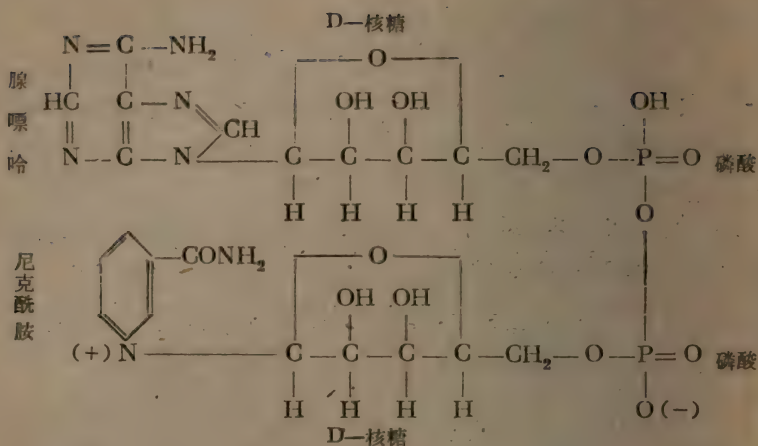
#### 2. 性狀

(1) 尼克酸为無色針狀結晶体，是維生素中最穩定的一种，不为光、空气及热所破坏，在酸性或硷性溶液中也很有穩定。

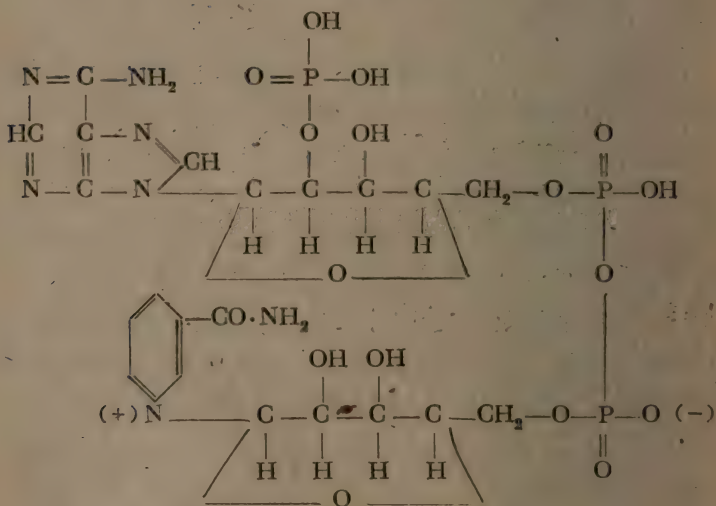
(2) 尼克酸的熔点为  $235.5 \sim 236.5^{\circ}\text{C}$ ，在溫度更高时可升华。它微溶于水而易溶于酒精。

(3) 尼克酰胺亦呈無色針狀晶体，熔点为  $129^{\circ}\text{C}$ ，易溶于水，在酸性溶液中加热即变为尼克酸。

(4) 尼克酰胺在自然界中常与其他物質結合成核苷酸，如二磷酸吡啶核苷酸（简称 DPN 或 CO I，輔酶 I），三磷酸吡啶核苷酸（简称 TPN 或 CO II，輔酶 II），它們的結構式如下。



二磷酸吡啶核苷酸 (輔酶 I)



三磷酸吡啶核苷酸 (輔酶 II)

上兩式中的“+”和“-”符号表示系兩性离子状态存在，还原后即失去兩性离子。

## (二) 維生素 B<sub>5</sub> 的功用

尼克酸及尼克酰胺存在于生物体的一切細胞中。尼克酰胺与核糖、磷酸及腺嘌呤構成的輔酶 I 及輔酶 II 是氧化一还原酶类中的脫氢酶的組成成分，也是体内細胞进行氧化以及糖代謝变化中的一类不可缺少的遞氢体。缺乏尼克酰胺則糖的代謝受阻碍。

### (三) 維生素 B<sub>5</sub> 的来源

維生素 B<sub>5</sub> 分布極广，以酵母、肝臟、瘦肉、牛乳、花生、黃豆、米糠、麦麸等含量較多。

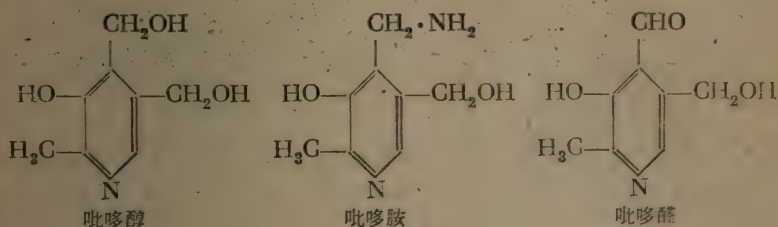
很多微生物可以合成維生素 B<sub>5</sub>，而乳酸菌、丙酸菌則需要由外界供給。

## 四、維生素 B<sub>6</sub>

維生素 B<sub>6</sub> 或称吡哆素，包括吡哆胺、吡哆醛及吡哆醇。由于它能防治皮膚炎，所以又名抗皮膚炎維生素。

### (一) 維生素 B<sub>6</sub> 的化学

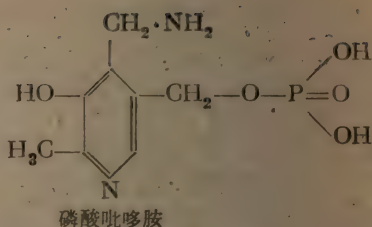
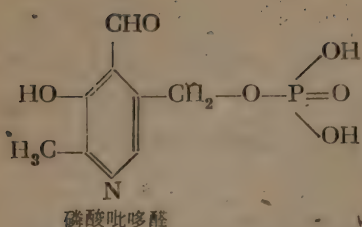
1. 構造 維生素 B<sub>6</sub> 为吡啶的衍生物，構造式如下：



### 2. 性狀

(1) 吡哆醇、吡哆醛及吡哆胺是无色結晶体，易溶于水及酒精。在酸性溶液中都比較稳定，在硷性溶液中吡哆醛容易失去活性。三者在中性溶液中受光的作用后極易破坏。

(2) 吡哆醛或吡哆胺可与磷酸結合成磷酸鹽磷酸吡哆醛及磷酸吡哆胺，結構式如下：



## (二) 維生素 B<sub>6</sub> 的功用

磷酸吡哆醛及磷酸吡哆胺是氨基移換酶（催化某種氨基酸上的氨基轉移給一種  $\alpha$ - 酮酸而成另一種氨基酸的酶）以及某幾種氨基酸（酪氨酸、精氨酸及谷氨酸）脫羧酶的輔酶。故它們與蛋白質的代謝有密切關係。

## (三) 維生素 B<sub>6</sub> 的來源

維生素 B<sub>6</sub> 分布甚廣，以酵母、全谷粒、豆类、肝臟、肉、魚中含量較多。

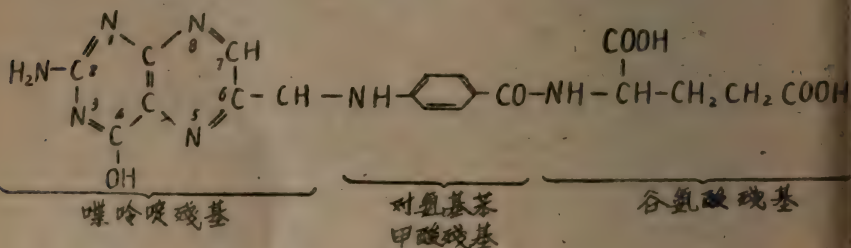
多種乳酸菌、酵母和霉菌在化學配成的培養基上生長時，需要由外界供給維生素 B<sub>6</sub>。

# 五、葉 酸

葉酸亦即維生素 B<sub>11</sub>，因為它是從葉子裡提出來的，故有此名。

## (一) 葉酸的化學

葉酸是由 2-氨基-4-羥基-6-甲基喋呤啶、對氨基苯甲酸及 L-谷氨酸結合而成，結構式如下：



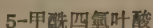
葉酸(喋呤啶氨基苯甲酰谷氨酸)



叶酸是一种黄色結晶体，微溶于水，其鈉鹽的溶解度則較高。在水溶液中叶酸易被光破坏。

叶酸为动物生长及生血作用所必需，可治疗营养性贫血及恶性贫血等症。根据用微生物实验的结果，叶酸在生物合成胸腺嘧啶及腺嘌呤作用上甚为重要。

叶酸广布于绿叶中。各种叶菜、肝、酵母及草莓中含量都較多。

NC(=O)N1C(=O)C(O)C(=O)N1CCNC(=O)c2ccc(cc2)C(=O)O

甲酰四氫葉酸可能是甲酰基的傳遞體，參加某些氨基酸（如絲氨酸、甘氨酸）的轉化并在嘌呤的合成方面起着重要作用。

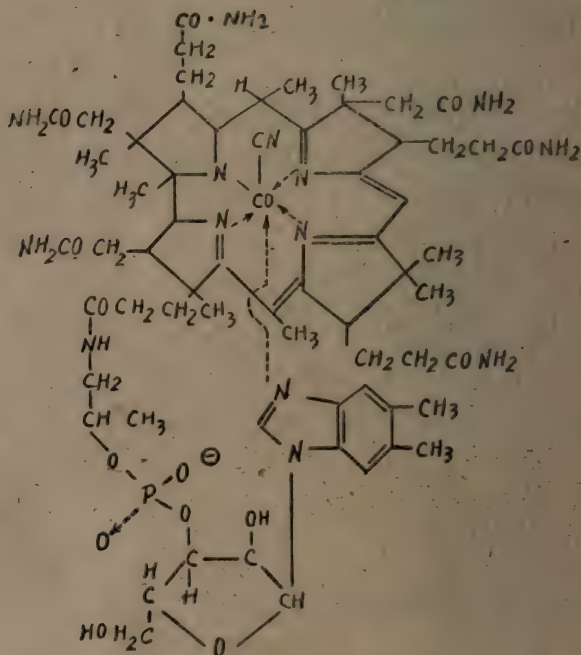
乳鏈球菌 R、干酪乳杆菌和戴氏乳杆菌等都需要叶酸，不过它們的需要量一般都甚微。例如，在每毫升化学配成的培养基中含有  $0.00012 \mu\text{g}$  的叶酸时，乳鏈球菌可获得最大生長速度的一半。

## 六、維生素 $B_{12}$

維生素  $B_{12}$  是在动物性蛋白質中被發現的一种促生長因素，故又称动物蛋白質因素。

### (一) 維生素 $B_{12}$ 的化学

維生素  $B_{12}$  的分子量很大，分子中含有鈷，結構式如下：



維生素  $B_{12}$  ( $\text{C}_{63}\text{H}_{90}\text{O}_{14}\text{PCo}$ )

目前發現的多种維生素  $B_{12}$  中都含有鈷，都是鈷維生素的衍生物。所謂鈷維生素，即上式中缺少氰基的化合物。

含有氰基的，称氰钴维生素，即  $B_{12}$ 。

含有羟基的，称羟钴维生素，即  $B_{12a}$  和  $B_{12b}$ （两者实为同一物质）。

含有硝基的，称硝钴维生素。

氰钴维生素、羟钴维生素及硝钴维生素具有相同的生理功用，其中重要的代表是氰钴维生素。

维生素  $B_{12}$  是红色针状结晶体，熔点高，溶于水。在酸性溶液中较稳定，在硷性溶液中加热，则迅速地被破坏。

## （二）维生素 $B_{12}$ 的功用

维生素  $B_{12}$  有治疗恶性贫血的功效，其促进红血球生成的效力比叶酸约大 1,000 倍。

维生素  $B_{12}$  能提高动物体对植物性蛋白质的利用。对于含甲基（ $-CH_3$ ）的各种重要化合物的合成，也起着异常重要的作用。

## （三）维生素 $B_{12}$ 的来源

植物性食品及酵母内不含维生素  $B_{12}$ 。动物性食品，特别是肝与肾是人类获得维生素  $B_{12}$  的主要来源。放线菌链霉菌属的微生物可以合成维生素  $B_{12}$ ，而且合成的量较多，是人类获得维生素  $B_{12}$  的最丰富来源。目前常利用抗菌素厂的下水溶液，例如从链霉素发酵废液中来提取维生素  $B_{12}$ 。丙酮丁醇菌、丙酸菌和蚀橙明串珠菌也能产生维生素  $B_{12}$ 。又如城市下水道的污泥中含有有机物质，若干细菌在内繁殖，亦能产生维生素  $B_{12}$ 。

链霉菌属的微生物可以合成维生素  $B_{12}$ ，而且合成的量较多，故它们是人类获得维生素  $B_{12}$  的最丰富来源。乳酸菌如乳酸乳杆菌、赖氏乳杆菌、嗜酸乳杆菌等需要外界供给维生素  $B_{12}$  以维持正常生长。

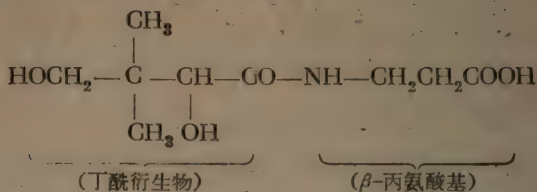
# 七、遍多酸

遍多酸是自然界中普遍存在的一种酸性物质。

## （一）遍多酸的化学

遍多酸是由  $\beta$ -丙氨酸与丁酸的衍生物（ $\alpha, \gamma$ -二羧  $\beta, \beta$ -二甲基

丁酸) 縮合而成的, 其構造式如下,

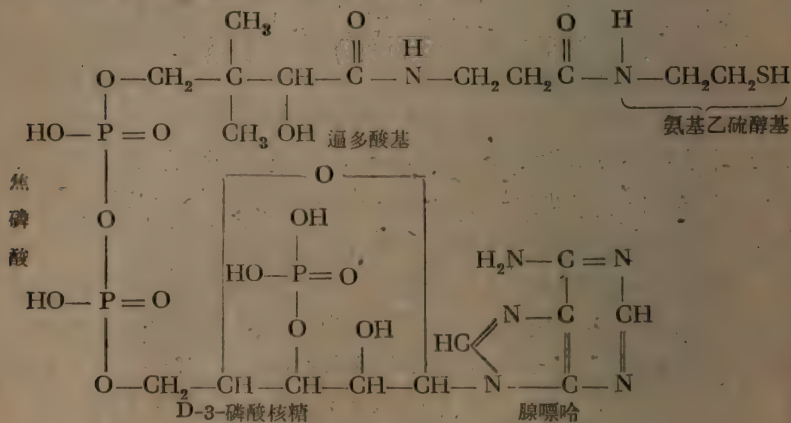


遍多酸 [N( $\alpha, \gamma$ 二羥  $\beta, \beta$ 二甲基丁酰)  $\beta$ 氨基丙酸]

遍多酸是一种淡黄色的粘稠油状物，有旋光性  $[\alpha]_D^{25} = +37.5^\circ$ ，在水中溶解度较高，在酸性及硷性溶液中，易被热破坏（水解作用），在中性溶液中则比较稳定。

## (二) 遷多酸的功用

在生物体内，遍多酸是呈化合状态存在，即与腺嘌呤、核糖、氨基乙硫醇、磷酸组成辅酶 A。辅酶 A 是乙酰化作用的重要辅酶。例如：草酰乙酸及柠檬酸的合成、脂肪酸的合成等都需要辅酶 A 的参加。辅酶 A 的构造式如下：



辅酶 A (简称为 COA 或 COA-SH)

遍多酸缺乏时，糖代謝中三羧酸和二羧酸循环即受阻碍。

### (三) 遍多酸的来源

遍多酸在生物細胞的原生質中普遍存在。食品中以雞蛋黃、



肝、魚、牛肉、牛乳、花生、甘薯、玉米、豌豆等含量較多。

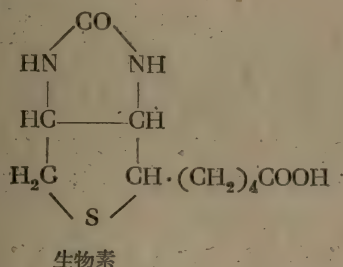
微生物对遍多酸的需要情况各不相同，乳酸菌、丙酸菌需要外界供給整个遍多酸分子；酵母需要遍多酸分子中  $\beta$ -丙氨酸部分；而弱氧化醋酸杆菌则需要遍多酸分子中的脂肪族二羧酸部分。某些霉菌則能合成遍多酸。

## 八、生 物 素

生物素为一种含硫的維生素，又名維生素 H。

### (一) 生物素的化学

生物素的分子結構如下：



生物素是無色細長的針狀結晶体，在  $232 \sim 233^\circ\text{C}$  时即溶解并开始分解。溶于热水而不溶于酒精、氯仿、乙醚，有旋光性，在  $0.1\text{ N}$  氢氧化鈉溶液中的  $[\alpha]_D^{22} = +92^\circ$ ，在普通溫度下，生物素不被酸、硷、光及空气毀坏。

### (二) 生物素的功用

生物素是酵母及其它許多微生物如乳酸菌、丙酸菌、丙酮丁醇菌等生長的重要因素。它在微生物新陳代謝中是参与某些氨基酸(天門冬氨酸，絲氨酸，苏氨酸)的轉化(脫氨作用)以及某些糖代謝的重要中間产物(草酰二酸、琥珀酸)的脫羧基作用。因此有人認為生物素可能是某种羧酶及上述数种氨基酸脫氨酶的輔酶。

### (三) 生物素的来源

生物素在动植物組織中普遍存在，但含量不多，它的最好来源是：肝、腎、蛋黃、牛乳及酵母。人体內的大腸菌及白色念珠

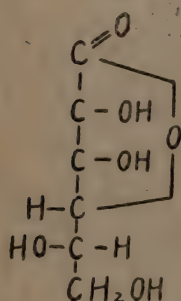
霉都能合成生物素。

## 九、維生素 C

維生素 C 能防治坏血病，故又称为抗坏血病維生素。因其呈酸性反应，故又称为抗坏血酸。

### (一) 維生素 C 的化学

1. 構造 維生素 C 的立体構造式与 L-系糖相似，故又称为 L-抗坏血酸，其構造式如下：



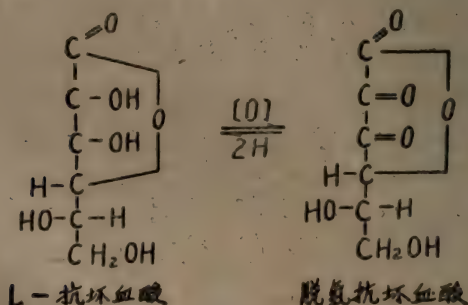
L-抗坏血酸

### 2. 性狀

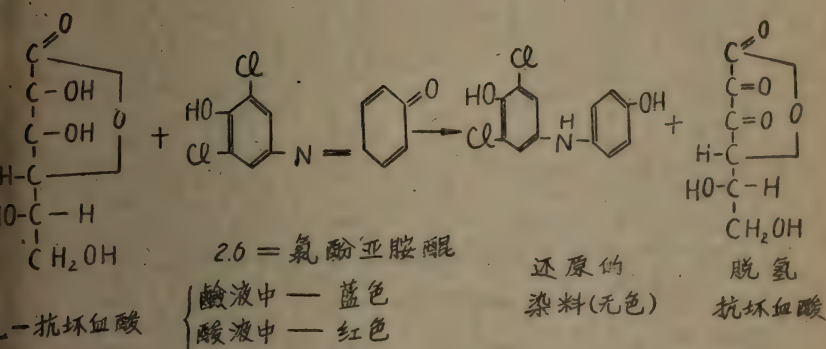
(1) 維生素 C 为無色無臭的片狀結晶体，熔点为  $190\sim 192^\circ\text{C}$ ，溶于水，具酸味(它所以呈酸性是由于在其分子中的第二和第三碳原子上有两个烯醇型羟基，而这二羟基上的氢离子可以解离的緣故)，在水中的比旋光度  $[\alpha]_D^{20} = +23^\circ$ ，没有变旋現象。

(2) 在干燥、無光以及强酸环境中維生素 C 比較稳定。在溶液中，特别是含有微量金属(如銅和鉄)时，則極易被氧化。草酸及偏磷酸是維生素 C 的良好稳定剂。因而，一般常用以从生物組織中提取維生素 C。

(3) 維生素 C 很易氧化成脫氢抗坏血酸(第二及第三碳原子上羟基的氢脫去)，其反应式如下。



(4) 維生素 C 能使染料——2,6-二氯酚亞胺醌——還原為無色，利用這種性質可做為維生素 C 的定性和定量之用。其反應如下：



## (二) 維生素 C 的功用

維生素 C 是一種強還原劑，易被氧化成脫氫抗壞血酸。抗壞血酸與脫氫抗壞血酸的生理功用完全相同，且在體內能相互轉變，因此維生素 C 可能是生物氧化體系中的一種遞氫體，參加細胞內的某些氧化—還原反應。

維生素 C 在酪氨酸代謝過程中有輔酶作用，它亦能促進葉酸轉變成甲酰四氫葉酸。

## (三) 維生素 C 的單位

每一國際單位相當於 0.05 毫克的純維生素 C。

## (四) 維生素 C 的來源

維生素 C 在自然界中分布甚廣，新鮮的蔬菜及水果中含量特別豐富。維生素 C 可能在植物生長時構成，所以新生及代謝旺盛的組織如發芽的種子及新生的葉中含量較多。

表 7-8

## 野菜中維生素 C 的含量

(每 100 克可食部)

名 称	維生素 C (毫克)	名 称	維生素 C (毫克)
苜宿	129	沙参 (叶)	410
酢漿草	127	歪头菜	118
篇蓄菜	158	水紫萼	110
龙芽菜	150	珍珠菜 (苋菜)	124
掐不齐	270	同 上 (苋菜)	171
假芹菜	209	野薺薇	105
野苋菜	153	南蛇膝	187
大叶草膝	264	白薯叶	43
莖菜	320	雀蒲娜菜	151

## 十、維 生 素 P

維生素 P 是一类能增强毛細管壁的物质总称。在自然界中，維生素 P 多以糖苷的形式存在，从檸檬皮中提出的称为檸檬素，其中包括桔皮苷及聖草苷。从芸香、蔬菜及許多花内提出的称为芸香苷。此三种化合物都是脫氫黄素酮糖苷。

維生素 P 为維持毛細管壁正常透过性所必需的因子。缺乏时，毛細管脆弱，透过性增高。

維生素 P 为淡黄色的針狀結晶体。在自然界中常与維生素 C 同时存在于蔬菜及果实内，以檸檬、橘、橙含量最丰。

## 第五节 微生物法測定維生素

由于对微生物营养的研究，發現了某些微生物生長时，需要某一定的維生素。根据这一特点，乃开展了既經濟簡便而又專一的微生物法測定維生素的研究。

目前微生物分析法主要系用于 B 族維生素的測定，現將 B 族維生素中数种維生素的微生物測定列表如下，



# B 族維生素中數種維生素的微生物測定

表 7-9

維 生 素	使 用 的 微 生 物	突 驗 原 理	用于鑑定的最小量 (約數) ( $\mu\text{g/ml}$ 培养基)
B <sub>1</sub>	1. 酵母	1. 發酵試驗, 測定產生的 CO <sub>2</sub>	1
	2. 酵母	2. 測定培養液渾濁度	0.0002 ~ 0.001
	3. 發酵乳杆菌 ( <i>Lactobacillus fermentum</i> )	3. 同 上	0.0 ~ 0.005
	4. 腸膜狀明串珠菌 ( <i>Leuconostoc mesenteroides</i> )	4. 測定培養液渾濁度和產酸量	0.0 ~ 0.003
	5. 唾液鏈球菌 ( <i>Streptococcus salivarius</i> )	5. 測定培養液渾濁度	0.00001 ~ 0.002
B <sub>2</sub>	干酪乳杆菌 ( <i>Lactobacillus casei</i> E)	測定培養液渾濁度或產酸量	0.005 ~ 0.025
尼克酸或 尼克酰胺	1. 變形杆菌 ( <i>Proteus</i> species)	1. 測定培養液渾濁度	0.002 ~ 0.012
	2. 腸膜狀明串珠菌 ( <i>Leuconostoc mesenteroides</i> )	2. 測定培養液渾濁度或產酸量	0.0 ~ 0.1
	3. 阿拉伯聚糖乳杆菌 ( <i>Lactobacillus arabinosus</i> )	3. 測定產酸量	0.05 ~ 0.3
	4. 干酪乳杆菌 ( <i>Lactobacillus casei</i> E)	4. 同 上	0.005
B <sub>6</sub>	1. 酵母 2. 卡爾斯伯酵母 ( <i>Saccharomyces carlsbergensis</i> )	1. 發酵試驗或測定培養液渾濁度 2. 測定培養液渾濁度	0.0005 ~ 0.1 0.0005 ~ 0.004

續表 7-9

維生 素	使 用 的 微 生 物	实 驗 原 理	用于鑑定的最小量 (約数) ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ 培养基)
$\text{B}_6$	3. 好食鏈孢霉突变体 ( <i>Neurospora sitophila mutaut</i> )	3. 菌絲体重量	0.01 ~0.1
	4. 胚芽乳杆菌 ( <i>Lactobacillus plantarum</i> )	4. 測定培养基渾濁度或酸度	0.125 ~1
	5. 干酪乳杆菌 (L. Casei E)	5. 測定产酸量	0.005 ~0.01
通 多 酸	1. 酵母	1. 測定培养基渾濁度	0.0005
	2. 腸膜狀明串珠菌 ( <i>L. mesenteroides</i> )	2. 測定渾濁度或产酸量	0.0 ~0.1
	3. 胚芽乳杆菌 ( <i>L. plantarum</i> )	3. 測定培养基渾濁度	0.5
	4. 干酪乳杆菌 (L. Casei E)	4. 測定培养基渾濁度或产酸量	0.004 ~0.09
	5. 阿拉伯聚糖乳杆菌 ( <i>L. arabinosus</i> )	5. 同 上	0.01 ~0.08
	6. 摩氏變形杆菌 ( <i>Proteus morganii</i> )	6. 測定培养基渾濁度	0.0002
生 物 素	1. 酵母	1. 測定培养基渾濁度及湿細胞 的重量	0.00002~0.001
	2. 丁醇梭狀芽孢杆菌 ( <i>Clostridium. butylicum</i> )	2. 同 上	0.0000133
	3. 腸膜狀明串珠菌 ( <i>L. mesenteroides</i> )	3. 測定培养基渾濁度或产酸量	0.0 ~0.001

維生素	使用的微生物	實驗原理	用于鑑定的最小量(約數) ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ 培养基)
生物素	4. 阿拉伯聚糖乳杆菌 ( <i>L. arabinosus</i> )	4. 測定產酸量	0.0004
	5. 干酪乳杆菌 ( <i>L. casei</i> E)	5. 同上	0.04
	6. 棉病囊霉 ( <i>Ashbya gossypii</i> )	6. 測定菌絲體重量	0.0002
葉酸	1. 乳鏈球菌 R ( <i>Streptococcus lactis</i> R)	1. 測定培養液渾濁度	0.0005 或低于此值
	2. 干酪乳杆菌 ( <i>L. Casei</i> )	2. 測定產酸量	0.0001 或低于此值
對-氨基 苯甲酸	1. 弱氧化醋酸杆菌 ( <i>Acetobacter suboxydans</i> )	1. 測定培養液渾濁度	0.001 ~0.003
	2. 阿拉伯聚糖乳杆菌 ( <i>L. arabinosus</i> )	2. 測定培養液產酸量	0.0002 ~0.005
	3. 粗糙鏈孢霉突變體 ( <i>Neurospora crassa mutant</i> )	3. 測定生長面積	0.0003 ~0.001
	4. 丙酮丁醇菌 ( <i>Clostridium acetobutylicum</i> )	4. 測定培養液渾濁度	0.00003~0.0002
環己醇	1. 酵母	1. 測定培養液渾濁度	0.1 或少于此值
	2. 粗糙鏈孢霉突變體 ( <i>N. Crassa mutant</i> )	2. 測定菌絲體重量	0.2~2.5

# 維 生 素

## 名 詞 对 照 表

中 文	俄 文	英 文
1. 維生素	Витамины	Vitamins
2. 維生素 A	Витамин А	Vitamin A
3. 維生素 A 元	Провитамин А	Provitamin A
4. 生育酚 (維生素 E)	Токоферол	Tocopherol
5. 硫胺素 (維生素 B <sub>1</sub> )	Тиамин	Thiamine
6. 焦磷酸硫胺素	Тиамин пирофосфат	Thiamine Pyrophosphate
7. 脫氫硫胺素	Тиохром	Thiochrome
8. 核黃素 (維生素 B <sub>2</sub> )	Рибофлавин	Riboflavin
9. 核黃素磷酸酯	Рибофлавин фосфат	Riboflavin Phosphate
10. 黃素單核苷酸	Флавин-моноклос- тид	Flavin mononucleo- tide
11. 黃素腺嘌呤二核苷酸	Флавин-аденин- динуклеотид	Flavin adenine dinucleotide
12. 核醇 (核糖醇)	Рибитол	Ribitol
13. 尼克酸	Никотиновая кислота	Nicotinic acid
14. 尼克酰胺	Никотинамид	Nicotinamide
15. 吡哆醛	Пиридоксаль	Pyridoxal
16. 吡哆胺	Пиридоксамин	Pyridoxamine
17. 吡哆醇	Пиридоксин	Pyridoxine
18. 遍多酸 (泛酸)	Пантотеновая кислота	Pantothenic acide
19. 生物素	Биотин	Biotin
20. 叶酸	Фолиевая кислота	Folic acid
21. 維生素 B 混合体	Витамин-в- комплекс	Vitamin. B. complex
22. 抗坏血酸	Аскорбиновая кислота	Ascorbic acid



## 第八章 酶

生物体在生活过程中，一方面与它生存环境不断地进行物质交换，另方面体内的物质也不断地新生与分解。在这些过程中，很多化学反应是由酶催化进行的，故酶的存在是生物实现正常代谢的必要条件，换言之，酶是生命活动最重要的因素。

酶是由生物体活细胞制造出来，容易被热破坏，并具有高度特异性催化作用的高分子量有机物质（蛋白质）。由于酶是生物体产生出来并具有催化作用的物质，所以称之为生物催化剂。酶虽然是由生物体所产生，但从生物体中提出来之后，仍旧具有催化作用。

### 第一节 酶与一般催化剂的比较 及其命名与分类

#### 一、酶与一般催化剂的比较

酶与一般催化剂的相同点是可以增加化学反应的速度，缩短反应自开始到达平衡所需的时间；不能催化不可能进行的任何反应，也不能改变反应的平衡点。

酶与一般催化剂的不同处有以下几点：

1. 酶是生物体所产生的蛋白质 目前还不可能用人工方法合成；而一般催化剂是无机物（如铂、镍等）或可用人工方法合成的有机物（如苯甲酰甲醇）。

2. 酶不耐热 当温度升高到  $60\sim 70^{\circ}\text{C}$  时即被破坏；而一般催化剂对热较安定，在此温度下不受任何影响。

3. 酶对其环境的 pH 非常敏感 一种酶只在一定 pH 值的范围内发生作用，强酸强碱会使酶的活性丧失；而一般催化剂虽然

也受 pH 值的影响，但却微弱得多。

4. 酶的催化作用具有高度特異性 亦即它們对基質(或称作用物)有高度的選擇性。例如，淀粉酶只能催化淀粉的水解，对蛋白質則無作用；蛋白質酶只能催化蛋白質的水解，对淀粉也同样不能起作用。一般催化剂則無此严格要求，例如，白金粉末能催化过氧化氢的分解，也能催化脂肪的氢化作用；过氧化氢是無机物，脂肪是有机物，兩种性質極不相同的物質能受同一种催化剂的影响，这說明一般催化剂对其作用物的選擇沒有酶那样严格。

5. 酶的催化能力很強 例如，1 毫克脲酶在  $20^{\circ}\text{C}$ ，5 分鐘內能將尿素分解并放出 130,000 毫克的氨；1 克轉化酶能分解蔗糖 100,000 克；1 克分子过氧化氢酶在  $0^{\circ}\text{C}$  时，1 秒鐘內能分解  $10^5$  克分子的过氧化氢。一般催化剂的能力則低于酶，以上述过氧化氢分解为例，如以 1 克分子的鉄离子代替过氧化氢酶，則在同样条件下，只能分解  $10^{-5}$  克分子的过氧化氢。

## 二、酶的命名

酶的种类很多，因此分成了許多大类，每一大类下又有若干小类。大类的名称是以酶所促进的化学反应性質而定，例如，促进水解作用的各种酶总称为水解酶类；促进氧化—还原作用的各种酶总称为氧化—还原酶类；促进各种基团移换作用的各种酶总称为移换酶类等。

各个小类以及个别酶的名称是根据它作用的基質和作用的特点来决定的。例如：

1. 促进糖类水解的酶称为糖酶类（此为小类的名称）。

(1) 促进淀粉水解的名淀粉酶。

(2) 促进麦芽糖水解的名麦芽糖酶。

淀粉酶与麦芽糖酶是个別酶的名称，其命名方法就是在它們作用的基質后面加上酶字样而称呼的。

2. 促进脱氢作用的酶称为脱氢酶（此为小类的名称）。

(1) 促进琥珀酸脱氢的名琥珀酸脱氢酶。

(2) 促进乳酸脱氢的名乳酸脱氢酶。

琥珀酸脱氢酶和乳酸脱氢酶是个别酶的名称，它们的名称是根据作用的特点（脱氢）和基質（琥珀酸、乳酸）来决定的。

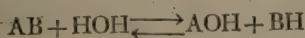
此外，对于个别酶的命名有时还須指明酶的来源，以免混淆。例如，从曲霉菌中得到的淀粉酶名曲霉淀粉酶；从胃液中得到的蛋白酶名胃蛋白酶等。

### 三、酶的分类

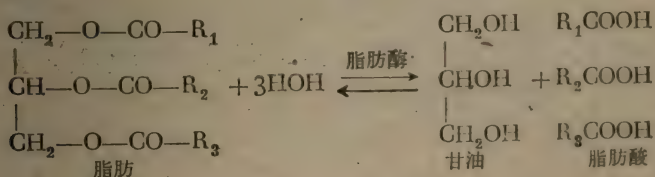
酶的化学本质是蛋白质，因此和蛋白质一样，还不能根据化学构造来分类。目前酶的分类方法是根据它们所催化的化学反应的性质做为基础的。现暂将酶区分为水解酶与磷酸化酶、氧化—还原酶、加合酶、移换酶及同分异构酶五大类，每一大类又根据基質的类别及反应进行的情况分为若干小类。

#### (一) 水解酶类与磷酸化酶类

1. 水解酶类 水解酶是各类酶中研究得较彻底的一类，这些酶在水参与下能催化各种复杂有机化合物分解成比较简单的化合物的反应，这种分解称为水解。水解酶所能催化的反应可用下面方程式来表示：



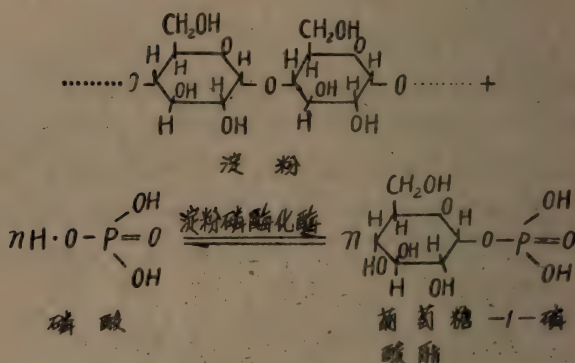
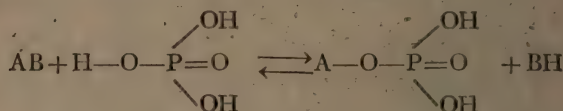
例：



水解酶多半是催化不放能的或带有微量热效应的水解反应。它们在糖类与酯类分子中破坏碳—氧键，在蛋白质与多肽中折

断碳——氮键（肽键），对结合较坚固的碳——碳键则不作用。

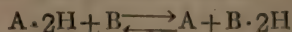
2. 磷酸化酶类 磷酸化酶能催化在磷酸参与下，使复杂的有机化合物分解成较简单的化合物，同时生成磷酸酯的反应。磷酸化酶所催化的反应可用下列方程式来表示：



以上两类酶促进的反应性质相似，故暂并为一类。

## （二）氧化—还原酶类

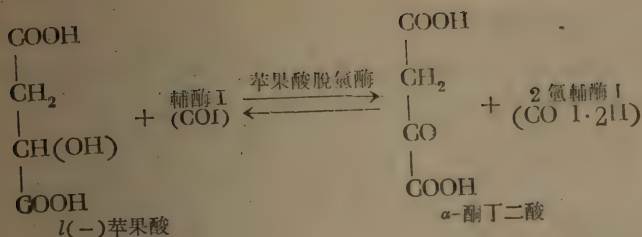
氧化—还原酶能催化作用物的氧化或还原，即催化转移氢原子和转移电子的反应，其代表反应式为：



上式中， $A \cdot 2H$  为作用物， $A$  为已被氧化的物质， $B$  为受氢体， $B \cdot 2H$  为已被还原的物质。

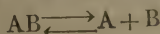
例：



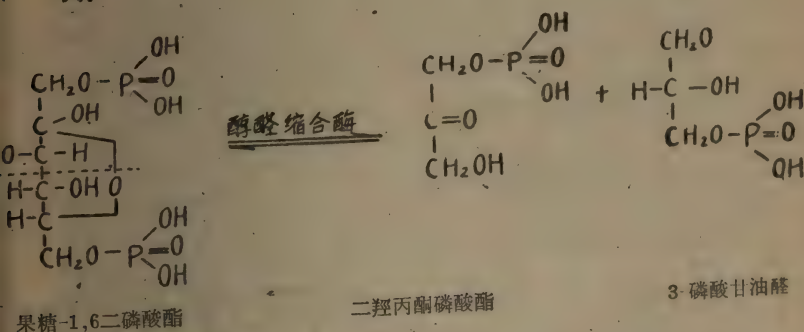


### (三) 加合酶类

加合酶能使作用物分子的碳链(C—C)中断，产生两种物质，或相反地使两种作用物分子直接加合成为一种物质，其代表的反应式为：

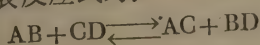


例：

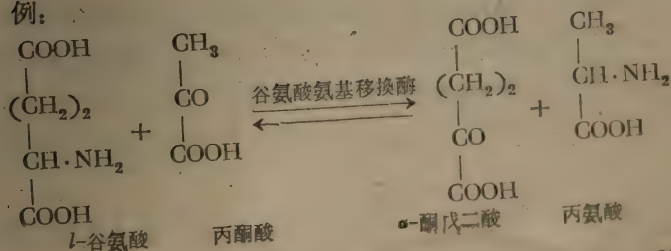


### (四) 移换酶类

移换酶能催化两种作用物分子间互相交换或转移它分子上某种基羣的反应，其代表反应式为：



例：

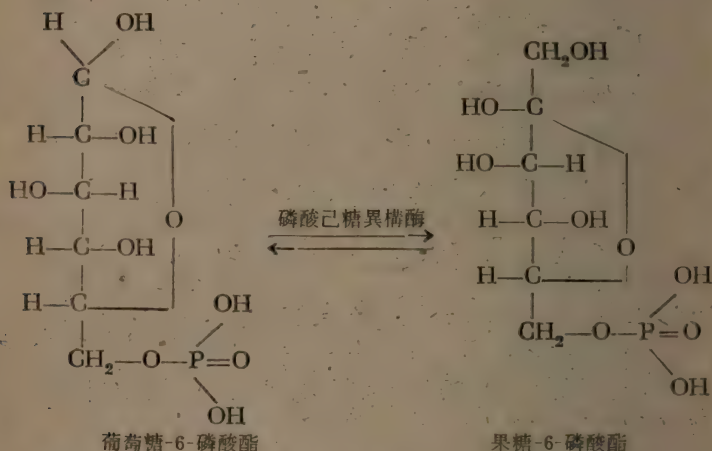


## (五) 同分異構酶类

同分異構酶能催化各种有机化合物轉变为它們的同分異構体(亦即分子内部基团的重新排列)的反应, 反应式如下:



例:



上述五大类的酶又可分为若干小类, 詳見表 8—1。

## 第二节 酶的化学本質及其組成

### 一、酶的化学本質

酶的化学本質是蛋白質, 由于它具有催化剂的性質, 故可以看做是一类特殊蛋白質。

酶的化学本質是在 1926 年 薩勒(Sumner)氏制成結晶体的脲酶以后才确定的。鑑定酶是否为蛋白質, 一般不采用顏色反应及元素分析等方法, 因为利用这种鑑定蛋白質的方法, 首先酶必須是純粹結晶体, 否則鑑定的結果就很难判断它是酶还是普通蛋白質。

証明酶的化学本質的方法是將酶及普通蛋白質用多种方法做

同样处理，然后观察二者的改变，在蛋白質方面是以物理化学性質的改变为标准，酶則以酶活性的改变为标准。若二者改变现象相

表 3-1 酶 的 分 类

大類名称	小类名称	个别酶名称	酶反应的作用物及产物		
水	糖 酶 类	淀粉酶	淀粉（或糖元）→糊精→麦芽糖		
		纖維素酶	纖維素→纖維二糖		
		原果膠酶	原果膠→果膠		
		菊糖酶	菊糖→果糖		
		麦芽糖酶	麦芽糖→2个葡萄糖分子		
		蔗糖酶	蔗糖→葡萄糖+果糖		
		乳糖酶	乳糖→葡萄糖+半乳糖		
		α-葡萄糖苷酶	α-葡萄糖苷（麦芽糖、蔗糖、海藻二糖）→單糖		
		β-葡萄糖苷酶	β-葡萄糖苷（纖維二糖、龙胆二糖）→單糖		
		α-半乳糖苷酶	α-半乳糖苷（棉子糖）→半乳糖和蔗糖		
解	酯 酶 类	脂肪酶	脂肪→脂肪酸+甘油		
		丹宁酶	丹宁（二没食子酸）→2个没食子酸分子		
		果膠酶	果膠→多半乳糖醛酸+甲醇		
		磷酸酯酶			
		(1)-磷酸酯酶	甘油磷酸酯→甘油+磷酸 葡萄糖-6-磷酸酯→葡萄糖+磷酸		
		(2)核苷酸酶	核苷酸→核苷+磷酸		
		(3)植酸酶	植酸→肌醇+磷酸		
		酶	蛋白酶及肽酶类	胃蛋白酶	蛋白質→脛→朊
				羧多肽酶	多肽（末端含有游离羧基者）→氨基酸
				氨多肽酶	多肽（末端含有游离氨基者）→氨基酸
二肽酶	二肽→氨基酸				
类	脫酰胺酶类	脲酶	尿素→氨+二氧化碳		
		天門冬酰胺酶	天門冬酰胺→天門冬氨酸+氨		
	脫氨基酶类	腺嘌呤酶	腺嘌呤→次黃嘌呤+氨		
		鳥嘌呤酶	鳥嘌呤→黃嘌呤+氨		
脫米基酶类	精氨酸酶	精氨酸→鳥氨酸+尿素			

續表 8-1

大類名稱	小類名稱	個別酶名稱	酶反應的作用物及產物
磷酸化酶	糖磷酸化酶類	淀粉磷酸化酶 蔗糖磷酸化酶	淀粉 + $H_3PO_4 \rightleftharpoons$ 葡萄糖-1-磷酸酯 蔗糖 + $H_3PO_4 \rightleftharpoons$ 葡萄糖-1-磷酸酯 + 果糖
	核苷酸化酶	次黃嘌呤核苷酸化酶	次黃嘌呤核苷 + $H_3PO_4 \rightleftharpoons$ 次黃嘌呤 + 核糖-1-磷酸酯
氧化還原酶	氧化酶類 脫氫酶類	多酚氧化酶 琥珀酸脫氫酶	鄰苯二酚 + 氧 $\rightarrow$ 醌 + $H_2O$ 琥珀酸 $\rightleftharpoons$ 延胡索酸
	氫過氧化物酶	過氧化物酶	鄰苯二酚 + $H_2O_2 \rightarrow$ 醌 + $2H_2O$
加合酶		醇醛縮合酶	果糖-1,6-二磷酸酯 $\rightleftharpoons$ 二羥丙酮磷酸酯 + 3-磷酸甘油醛
		草酰乙酸脫羧酶	草酰乙酸 $\rightleftharpoons$ 丙酮酸 + $CO_2$
移換酶類	氨基移換酶類	谷氨酸氨基移換酶	谷氨酸 + 丙酮酸 $\rightleftharpoons$ $\alpha$ -酮戊二酸 + 丙氨酸
	脛基移換酶		精氨酸 + 甘氨酸 $\rightleftharpoons$ 胍基乙酸 + 鳥氨酸
	甲基移換酶		蛋氨酸 + 胍基乙酸 $\rightleftharpoons$ 同型半胱氨酸 + 肌氨酸
	酰胺基移換酶		天門冬氨酸酰胺 + 谷氨酸 $\rightleftharpoons$ 谷氨酸酰胺 + 天門冬氨酸
	乙酰基移換酶	胆鹼乙酰化酶	乙酰輔酶A + 胆鹼 $\rightarrow$ 乙酰胆鹼 + 輔酶A
	磷酸基移換酶	葡萄糖磷酸化酶	葡萄糖 + 三磷酸腺苷 $\rightarrow$ 6-磷酸葡萄糖 + 二磷酸腺苷
同分異構酶	異構酶	磷酸己糖異構酶 磷酸丙糖異構酶	葡萄糖-6-磷酸酯 $\rightleftharpoons$ 果糖-6-磷酸酯 3-磷酸甘油醛 $\rightleftharpoons$ 二羥丙酮磷酸酯
	變位酶	磷酸葡萄糖變位酶 葡萄糖甘油酸變位酶	葡萄糖-6-磷酸酯 $\rightleftharpoons$ 葡萄糖-1-磷酸酯 3-磷酸甘油酸 $\rightleftharpoons$ 2-磷酸甘油酸

同，則可間接証明酶是蛋白質。所採用的方法有下列幾種：

1. 酶分子量的測定 酶不能透過半透膜，利用透析方法可將酶和各種電解質及小分子的有機化合物分開，由此可確定酶是高分子化合物。利用超速離心分離酶溶液，觀察到酶的沉降速



度与蛋白質相符合。現將数种酶的分子量列表如下。

表 8-2 酶的分子量

酶 的 名 称	分 子 量	酶 的 名 称	分 子 量
核酸酶	15,000	糜蛋白酶	41,000
細胞色素 C	15,600	过氧化物酶	44,000
蔗糖酶	20,000	老黄酶	80,000
木瓜蛋白酶	27,000	己糖磷酸化酶	96,600
胰蛋白酶	36,500	过氧化氢酶(牛肝)	248,000
胃蛋白酶	38,000	脲酶	483,000

2. 用蛋白質水解酶处理酶制品 蛋白質水解酶只能催化蛋白質的水解。如用蛋白質水解酶处理酶制品，則后者失去活性，这說明酶是蛋白質。

3. 用脫水剂沉淀酶 酶具有亲水膠体的性質。当酶溶液中加入脫水剂，例如硫酸銨的濃溶液，可使酶沉淀出来。此时利用透析方法除去硫酸銨后，酶又可以重新溶解于水。在这种处理过程中，酶一直保持其活性。

4. 加热酶溶液 当加热酶的溶液时，能使酶活性丧失，而且反应为不可逆性。这点与可溶性蛋白質的加热变性極為相似。酶丧失活性的溫度与水溶液中蛋白質变性的溫度相同。当溫度为  $100^{\circ}\text{C}$  时，在水溶液中，無論是蛋白質变性或酶丧失活性都是很迅速的。

蛋白質經干燥后再加热，其变性程度是很緩慢的。同样的，干燥的酶丧失活性也很緩慢。

5. 促使蛋白質变性的种种因素对酶的作用 除加热外，凡能使蛋白質变性的物理与化学因素例如：强酸、强硷、重金屬鹽、長時間振盪及紫外綫照射等都能破坏酶的活性。

6. 溶液 pH 对酶的影响 在不同 pH 的情况下，向酶溶液內通入直流电时，酶分子常积聚于电極的一方。当溶液 pH 改变

到一定点时，酶分子不向陰極移动，也不向陽極移动，这时处于等电点状态。由此說明酶与蛋白質相似，也是兩性電解質。

表 8-3

数种結晶酶的等电点

酶	等电点 (pH)	酶	等电点 (pH)
羧基肽酶	4.4	酪氨酸酶	5.4
己糖磷酸化酶	4.5~4.8	过氧化氢酶(牛肝)	5.7
胰淀粉酶	4.6~5.2	磷酸化酶(肌肉)	<5.8
脲酶	5.0~5.1	胰蛋白酶	7~8
糜蛋白酶	5.4	核酸酶	8.0
老黄酶	5.2	木瓜蛋白酶	9

7. 檢驗及分析結晶体的酶制品 結晶体的酶具有高度酶活性，經多次再結晶，其性質也不改变。当結晶酶的活性降低时，即有部分的蛋白質發生变性作用。

將結晶体的酶分析后，得知其元素組成类似蛋白質。現將胃蛋白酶、胰蛋白酶及脲酶的成分列表如下：

表 8-4

数种酶的元素組成

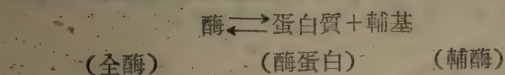
元素名称	胃 蛋 白 酶 (%)	胰 蛋 白 酶 (%)	脲 酶 (%)	蛋 白 質 (%)
碳	52.40	50	51.6	50.6~54.5
氢	6.67	7.1	7.1	6.5~7.3
氮	15.30	15.1	16.0	15.0~17.6
硫	0.86	1.1	1.2	0.3~2.5
磷	0.078			

上面的一些試驗結果充分証实了酶的化学本質是蛋白質。

## 二、酶的組成

根据对結晶純酶的分析結果，得知大多数的水解酶如木瓜蛋白酶、胃蛋白酶、胰蛋白酶及脲酶等是單純蛋白質，在它們水解后便产生氨基酸，而無其他产物存在。氧化—还原酶中如过氧化物酶、过氧化氢酶、多种脫氢酶和黃酶以及羧化酶和氨基移換酶等是結合蛋白質，它們分子中除含蛋白質部分外，尚含有其他耐热的化合物，如核苷酸、卟啉圖、鉄或銅的原子等。这些非蛋白部分也称为輔基，其蛋白部分称为酶蛋白。

在酶的分子中，輔基与酶蛋白結合的情况不一样，有些非常牢固不易分离，有些二者很易分离（例如用透析方法便可把它們分离）。这种輔基与酶蛋白容易分离的酶，在溶液中其未分解的酶分子与分解的酶蛋白和輔基間呈現着下列动的平衡：



上述容易与酶蛋白分离的輔基称为輔酶，以与不易分离的輔基相区别。酶蛋白和輔酶单独存在时都沒有催化作用，只有互相結合为全酶后才具有活性。已分离的酶蛋白和輔酶也可以再結合成为全酶并恢复活性。

輔酶与酶蛋白的結合不但在量上有一定的比例，在种类的配合上也有一定的要求，例如：乙醇脫氢酶的酶蛋白必須与輔酶 I 互相結合才有活性，而6-磷酸葡萄糖脫氢酶的酶蛋白則必須与輔酶 II 配合才能显示活性。另外也有一些酶，它們的催化作用不相同，但它們的輔基（輔酶）部分却是相同的，例如过氧化氢酶与过氧化物酶便具有相同的輔基。

## 三、輔基与輔酶

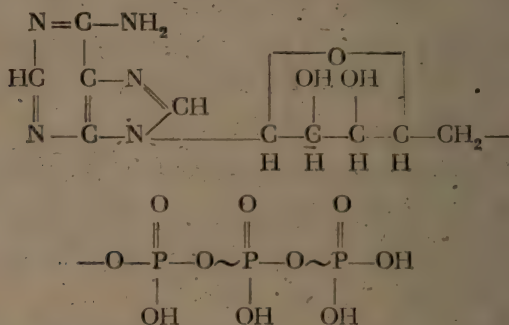
輔基与輔酶的种类很多，有些是簡單的金屬，如銅、鋅等；有些是含金屬的有机物質，如鉄卟啉；还有些是不含金屬的有机

物質，如焦磷酸硫胺素、輔酶A等（其中很多含有屬於B族維生素的物質）。

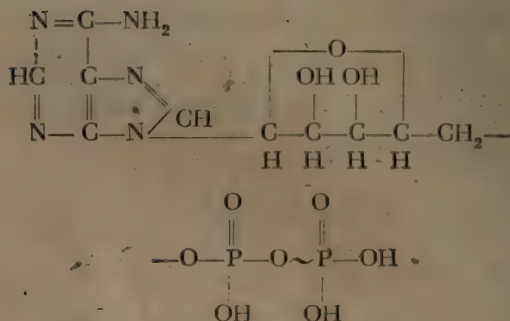
在酶所促進的化學反應中，有機物輔基或輔酶常接受某種作用物分子上脫下的原子、電子或某種基團并傳遞給另一作用物的分子。簡單金屬離子可能是做為連接酶与作用物或者連接輔基中其它組成部分的橋梁。

輔基与輔酶的化學構造亦已闡明，現分述如下：

(1) 磷酸腺核苷類 這類是磷酸鹽（特別是高能磷酸鹽）轉移的必要輔酶，即輔磷酸化酶。這類輔酶在生物組織內發現有三種，即三磷酸腺核苷(ATP)，二磷酸腺核苷(ADP)和一磷酸腺核苷(AMP)，它們的構造式如下：

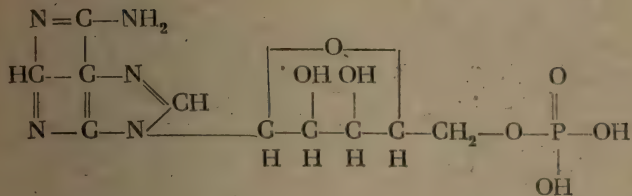


三磷酸腺核苷（含二个高能鍵）





二磷酸腺核甘 (含一个高能鍵)



一磷酸腺核昔 (不含高能鍵)

(2) 焦磷酸硫胺素 (維生素 B<sub>1</sub> 的焦磷酸酯) 焦磷酸硫胺素是羧酶 (脫羧酶) 的輔酶, 它比較穩定, 熔點 242°C, 易溶於水中。其結構式見第七章第四節。

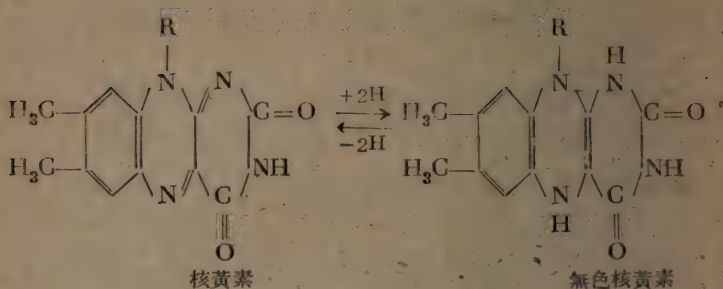
(3) 6, 8 二硫辛酰焦硫胺素 这是由 6, 8 二硫辛酸与焦磷酸硫胺素结合而成的化合物, 简称 LTPP 或  $\begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{S} \end{matrix} \text{LTPP}$ , 其结构式见第七章第四节。

这个化合物在輔酶A及有关酶类存在下，可促进丙酮酸及 $\alpha$ -酮戊二酸的氧化脱羧作用。

(4) 核黄素磷酸脂 (維生素 B<sub>2</sub> 的磷酸酯) 核黄素磷酸酯是一种單核苷酸, 它是老黃酶的輔基。結構式見第七章第四節。

(5) 腺嘌呤黃素二核苷酸 這是由核黃素磷酸酯及腺嘌呤核苷酸借磷酸基互相連結而成的化合物。它是很多種黃素酶類的輔基，其構造式見第七章第四節。

黄素酶类的輔基[(4)及(5)兩項], 在催化反应中是起着遞氢体的作用, 其遞氢作用是按下列方式进行的:

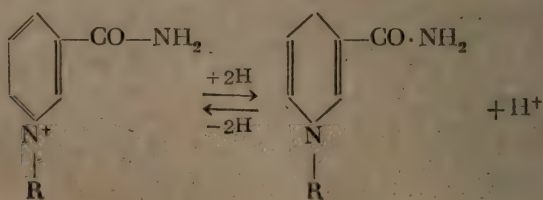


(6) 二磷酸吡啶核苷酸 这是多种脱氢酶的辅酶，称为辅脱氢酶 I 或辅酶 I，又因它是发酵酶的辅酶，所以也称为辅酵酶。

辅酶 I 在化学结构上是二核苷酸，其中一个核苷酸含有腺嘌呤，另一个含尼克酰胺，它们借磷酸基彼此相连接着，其构造式见第七章第四节。

(7) 三磷酸吡啶核苷酸 这也是脱氢酶的辅酶，称为辅脱氢酶 II 或辅酶 II，它的化学结构与辅酶 I 相同，也是二核苷酸，不过它含有 3 个磷酸分子，其结构式见第七章第四节。

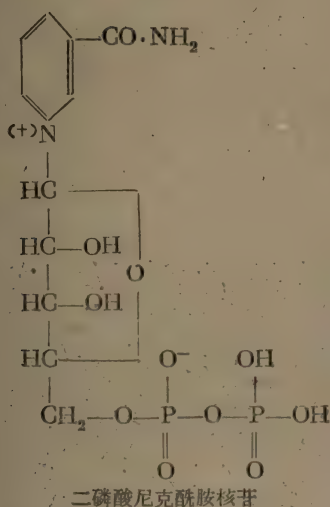
辅酶 I 与辅酶 II 的递氢作用，主要是由于尼克酰胺的吡啶核具有可逆地氧化与还原性质缘故。其作用过程如下：



由上式可知，辅酶 I 及辅酶 II 与氢结合时是获得 2 个电子与 1 个质子，第二个质子则残留于溶液中，因此当它们还原时，溶液发生酸性化作用。

(8) 二磷酸尼克酰胺核苷 这是半胱氨酸亚磺酸脱氢酶的辅

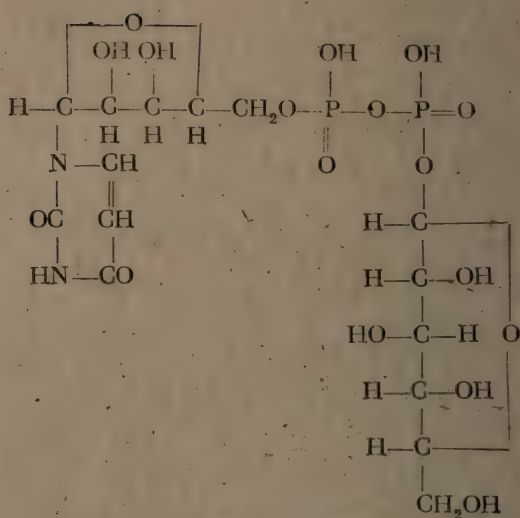
酶，又称輔酶Ⅲ，它可促进半胱氨酸亞磺酸变成磺基丙氨酸。其結構式如下：



(9) 輔酶 A 輔酶 A 系含遍多酸的复杂核苷酸。它是乙酰化酶的輔酶，有傳遞乙酰基的功用，因此它与糖和脂肪的代謝有着密切的关系。其構造式見第七章第四节。

(10) 磷酸吡哆醛与磷酸吡哆胺 这是氨基移換酶以及多种氨基酸（如谷氨酸、精氨酸及酪氨酸等）脫羧酶的輔酶。

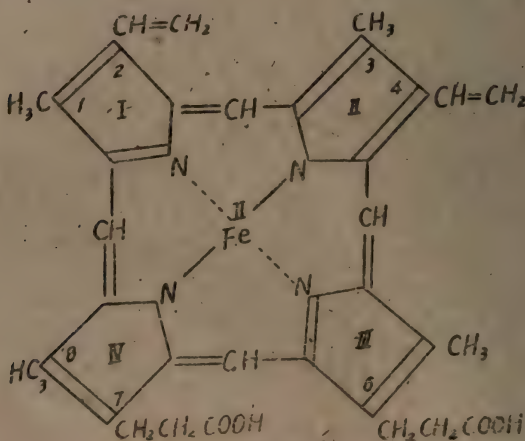
(11) 二磷酸葡萄糖尿嘧啶苷 这是半乳糖瓦登 (Walden) 氏轉化酶的輔基，其構造式如下：



二磷酸葡萄糖尿嘧啶苷

(UDPG)

(12) 血紅素 (鉄卟啉) 这是細胞色素氧化酶、过氧化氢酶及过氧化物酶的輔基，有傳遞电子的功用，其結構式如下：



血紅素



(13) 抗坏血酸 (維生素C) 这是催化对-羟苯丙酮酸变为 2.5 二羟苯丙酮酸酶的輔酶。其構造式見第七章第四节。

大多数輔酶与輔基含有 B 族維生素中的物質，这就是維生素与酶关系最密切的表现。

不同的酶可能具有相同的輔基或輔酶，它們之間的區別，主要是在酶蛋白部分。

表 8-5

某些酶的輔基或輔酶

酶	輔基或輔酶	輔基或輔酶的作用
含金属的酶	酪氨酸酶、抗坏血酸氧化酶	銅 (詳細構造不明)
	碳酸酐酶	鋅 (詳細構造不明)
	精氨酸酶、数种肽酶	鎂 (詳細構造不明)
	过氧化物酶、过氧化氢酶	鉄卟啉
	細胞色素、細胞色素氧化酶	鉄卟啉
含 B 族維生素的酶	多种不需氧脫氢酶	輔酶 I 或輔酶 II
	各种黃酶*	核黃素磷酸酯或腺嘌呤黃素二核苷酸
	氨基移換酶、氨基酸脫羧基酶	磷酸吡哆醛
	羧化酶 (酵母)	焦磷酸硫胺素
	乙酰化酶及多种与羧基进行反应有关的酶	輔酶 A
	丙酮酸及 $\alpha$ -酮戊二酸氧化脫羧酶系	輔酶 I、輔酶 A、6, 8 二硫辛酰焦磷酸硫胺素
其他	磷酸基移換酶、半乳糖瓦登 (Walden) 氏轉化酶	ATP、ADP、AMP 二磷酸葡萄糖尿酸嘧啶核苷

\* 若干黃酶除表中所列輔基外，尚含有重金屬，如鋁、鉄、銅或鎂等。

### 第三节 酶的理化性質

酶是蛋白質，目前已制得約 100 种左右結晶蛋白質状态的酶。酶的分子量大，不能透析，也不耐热，在水中形成膠狀溶液，因而具有許多膠体性質。酶有兩性電解質的作用，可与酸或鹼化合成鹽，每种酶有其一定的等電点。

酶不溶于脂肪溶剂，可溶于水、稀鹽溶液、稀酒精及稀甘油溶液，故应用这些溶剂可从各种生物組織中提取酶（因酶常附着于細胞內其他物質上，故提取之前常將其組織破坏，使酶与其他物質分离）。

酶分子上具有多种基团，故可以进行氧化、还原、碘化、水解及乙酰化等反应。当进行反应时，若因某种基团参加作用而使酶失去活性，則这种基团称为酶的必要基团。例如，硫氢基（ $-SH$ ）是多种酶（淀粉酶、蛋白酶、脫氢酶等）的必要基团；氨基是 $\alpha$ -

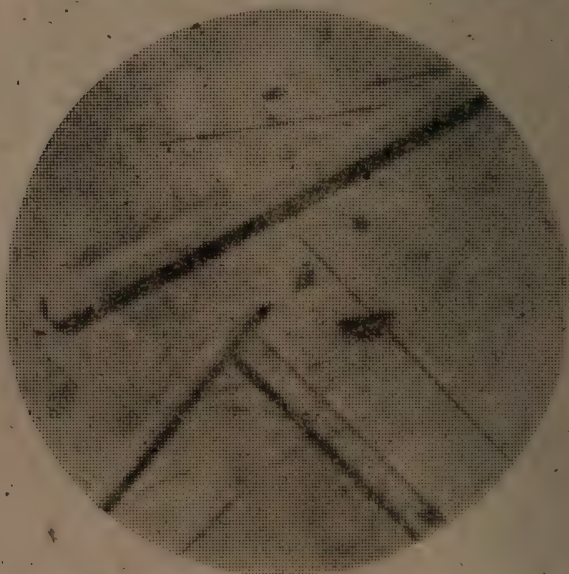


圖 8-1(甲) 己糖磷酸化酶的晶体( $\times 116$ )

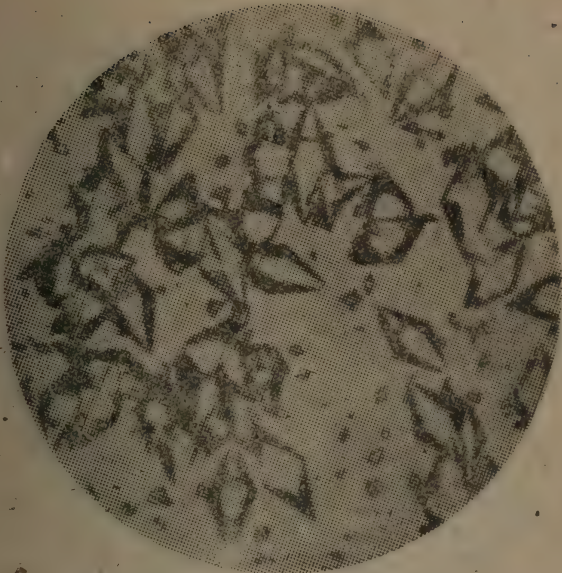


圖 8-1(乙) 胃蛋白酶的晶体( $\times 90$ )

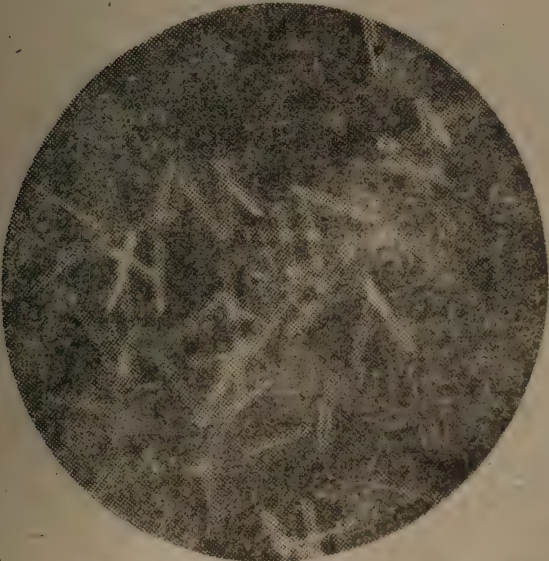


圖 8-1(丙) 胰蛋白酶的晶体( $\times 202$ )



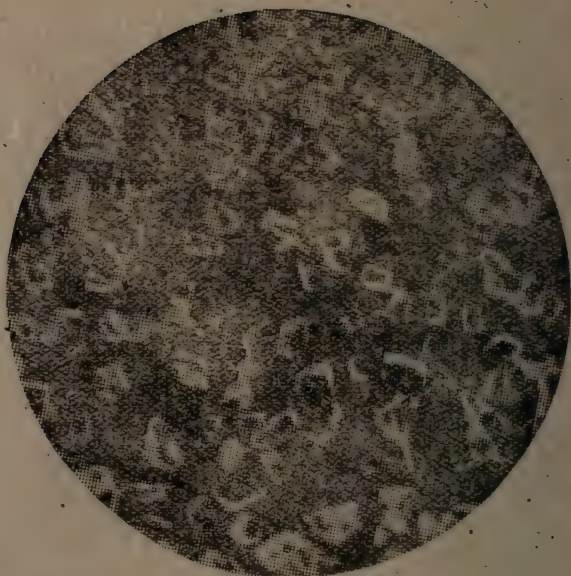


圖 8-1(丁) 糜蛋白酶的晶体( $\times 120$ )

淀粉酶、蛋白酶的必要基团等。

有些酶具有特殊的顏色，如黄素酶、含鉄卟啉的酶等；有些酶能吸收一定波長的光，亦即它們具有吸收光譜；还有些酶的輔基在溶液中能呈現螢光，如老黃酶。这些性質常被应用于酶学的研究。

## 第四节 酶作用的机理

### 一、酶作用的机理

酶是一种催化剂，它能縮短可逆化学反应由开始到达动态平衡所需的时间，也能使某些反应以極快的速度只向一个方向进行。(向物質分解或向物質合成的方向进行)。酶为什么会有这样的能力呢？

首先要了解到，为完成某一化学反应，必须具备两个因素：



一个是要有参加反应的物质存在；另一个是要达到该反应所特有的能阈（即能量限度）。由于在反应系统中，不是每个反应物质分子都参加作用，只有那些在碰撞的瞬间具有最大动能（活化状态）的分子才有作用。所谓最大的动能是指在能的含量上超过该反应所特有的能阈，由此可知反应速度是与活化分子的数量成正比的。

假如反应系统中的活化分子少，而希望反应速度加快时，则可供能量（热能或光能）使不活泼的分子活化。这样为达到某一反应能阈所消耗的能量叫做活化能。凡反应系统中活化分子愈少，则活化能需要的愈大，也就是说反应速度愈慢。

若反应系统所特有的能阈降低，不需要由外界供给活化能，则反应速度即能显著地增大。酶（催化剂）加到反应系统中，便起了降低能阈的作用。它将原有能阈较高的反应变为能阈较低的反应，使该反应的活化能降低到最小程度。这样就等于增加了活化分子，故能使反应速度增加。

例：（1）过氧化氢的分解反应，在有催化剂与没有催化剂存在时，其活化能需要量相差的情况如下：

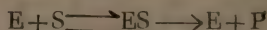
	活化能（卡/克分子量）
無催化剂	18,000
膠态铂	11,700
过氧化氢酶	5,500

（2）蔗糖水解为葡萄糖和果糖的反应，在有催化剂与没有催化剂存在时，对活化能需要的情况如下：

	活化能（卡/克分子量）
無催化剂	32,000
氢离子（用酸水解）	25,600
蔗糖酶	9,400

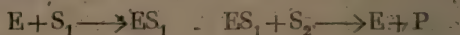
## 二、酶作用机理的学說

从能量的观点来看，酶有降低作用物分子活化能的作用，故能使反应速度加快。至于酶如何能表现此种作用，各学者见解不同，故有好几种学說。目前通行的学說是米契里斯 (Michaelis) 及曼騰 (Menten) 兩氏提出的中間产物学說。这个学說是假定催化剂能与作用物質形成極活潑而不安定的中間产物 (或称复合体)。由于中間产物形成时需要的活化能少，因此能够加快反应的速度。中間产物形成后又很容易分解成最后的产物并放出酶，其作用情况如下：



式中：E 是酶，S 是作用物，ES 是酶与作用物結合成的中間产物，P 是产物。

大多数的酶促反应体系，有两种作用物参加反应，所以中間产物学說又可表示如下：



根据此学說，酶系与作用物先結合，因之作用物的構造必須与酶互相适应。这点可以解释酶对于作用物的特異性。

中間产物的学說是有实验根据的，现就直接和間接兩方面的实验来加以說明。

1. 中間产物存在的直接証据是凱林 (D. Keilin) 研究过氧化物酶及过氧化氢酶后而得出的。现以过氧化物酶为例說明如下：

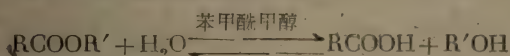
过氧化物酶是一种能分解过氧化氢而以其中的氧来氧化可被氧化物質的酶。

过氧化物酶含有鉄卟啉輔基，其溶液为褐色，并具有四条吸收光帶，位于 645 毫微米，583 毫微米、548 毫微米及 498 毫微米。当將过氧化氢加于此酶的濃溶液使过氧化氢与酶分子濃度之比为 1:1 时，溶液的颜色由褐变紅，吸收光譜的位置已变为 561

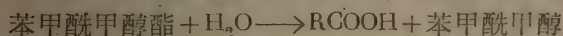
毫微米及 530.5 毫微米二处。这种现象说明过氧化物酶已形成了另一种物质。若此时加入焦性没食子酸（可被氧化的物质），则过氧化氢被分解，焦性没食子酸被氧化，过氧化物酶恢复其原有的四条吸收光带。

实验中那种具有两条吸收光带的红色物质，便是过氧化物酶与过氧化氢所结合成的中间产物。

2. 中间产物存在的间接证据是兰根别克氏利用合成的有机物进行酶作用的研究后得出的。他利用苯甲酰甲醇（ $C_6H_5COCH_2OH$ ）做为酯酶的模型，来观察它催化酯类分解与合成的作用，发现它的催化作用是先形成中间产物，而后此中间产物再分解形成最后产物。其作用的总反应式表示如下：



实际上，这个反应的进行分为下列两个步骤：



举例：

用丁酸甲酯作为基质时，反应按下式进行：

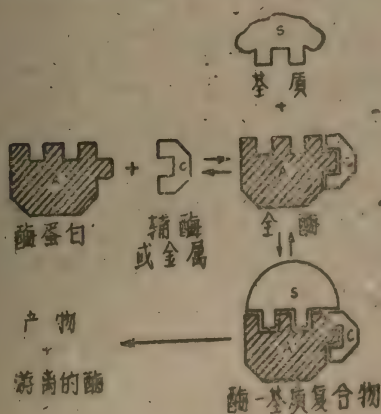
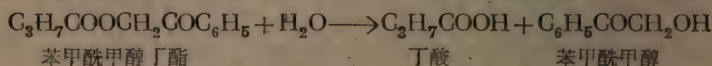
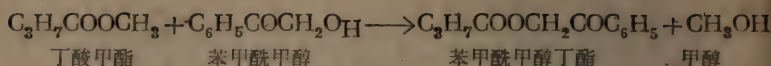


圖 8-2 多种酶催化作用的途径



上式中苯甲酰甲醇丁酯便是催化剂与反应物生成的中间产物。酯酶的作用机理在原则上与苯甲酰甲醇无区别，其他酶的作用想也是如此的。

## 第五节 酶作用的动力学

为观察酶的作用，必须测量酶所催化的化学反应的速度，而化学反应的动力学的基本原理可以应用于酶促过程的动力学。

依据质量作用定律，化学反应的速度是与反应物质的浓度成正比，亦即在化学反应中，一种分子消失的速度是与反应进行时此种分子的量成正比，即：

$$v = -\frac{dC}{dt} = KC$$

式中：C——进行化学反应的物质的浓度；

t——时间；

K——比例常数。

假设在  $t=0$  时的反应物质浓度为  $a$ ， $t$  时的浓度为  $a-x$ ，那么在这两者之间的极限内，积分以上的微分公式，得：

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

式中  $x$  是在  $t$  时间内反应物质的量。 $\frac{a}{a-x}$  之比的对数是一个纯数，故速度常数  $K$  是以时间单位的倒数来表示的，如果时间是以分钟计算，那么  $K$  就以  $\text{分}^{-1}$  表示。

当酶存在时，反应速度即随酶的浓度不同而改变。但因酶的浓度在反应过程中不发生变化，所以其浓度成为一级反应公式中的比例常数的一部分。



$$-\frac{dC}{dt} = (KE)C = K'C$$

式中， $E$  是酶存在的量， $K$  是在單位酶濃度下的速度常數。這樣，積分形式的一級反應公式，對於非催化的反應和對於酶促反應是相同的，不過速度常數  $K'$  的值是與酶的存在量有關，當酶的濃度加倍時，反應速度亦即加倍。故酶促反應的速度通常是與酶的濃度成正比。蔗糖酶對蔗糖的催化作用如下表所示：

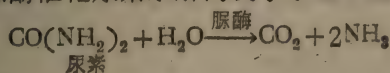
表 8-6

蔗糖酶對於蔗糖的作用

蔗糖酶的相對濃度	時 間 (分鐘)	4.55% 蔗糖溶液被水解的百分數
2.00	15	73.2
1.50	20	73.2
1.00	30	72.9
0.50	60	72.9
0.25	120	73.1

上表情況一般是適用於反應迅速開始的時期。當反應進行相當時間後，由於分解產物對酶引起抑制作用，因此欲使反應速度增加到 2 倍，必須把酶濃度增加到 4 倍，這是薛茲(Schütz)氏法則，即酶的作用速度與酶的濃度平方根成正比。

下面再就脲酶催化尿素水解的例子來說明酶的作用。



實驗條件：

尿素的最初濃度：200 $\mu$  克分子每毫升。

溫度：30°C。

pH：7.4。

脲酶的濃度：1.86 毫克每毫升。

實驗結果：如下表。

表 8-7

尿素的酶促水解

时 間 (分鐘)	被分解的尿素量 ( $\mu$ 克分子每毫升)	水 解 (%)
5	7.3	3.6
10	14.2	7.1
15	21.8	10.9
25	35.2	17.6

$1 \mu$  克分子  $= 1 \times 10^{-3}$  毫克分子  $= 1 \times 10^{-6}$  克分子。

从表 8-7 可以看出, 在这个实验的条件下, 尿素水解的初速是按直线关系进行的。

虽然许多酶促反应是按照一级反应公式的速度进行的, 但是参与这些反应的分子通常不止一种, 例如, 脲酶催化的反应, 实际含有尿素和水两种分子, 不过水的浓度没有变化到一个可察觉的程度, 故可以被认为是不变的。像这样的反应通常称为假单分子反应。

假如两个反应物的浓度在作用过程中都发生变化, 如  $A + B \rightarrow$  产物, 则:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = KC_A C_B$$

如果每个反应物的起始浓度( $a$ )相等, 同时  $A$  或  $B$  在  $t$  时间之后的转化量是  $x$ , 则此双分子反应的速度为:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2$$

这个二级公式的积分形式是:

$$K = \frac{1}{t} \times \frac{x}{a(a-x)}$$

如果反应物质  $A$  与  $B$  的起始浓度分别为  $a$  和  $b$ , 则反应速度为:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x)$$

其积分形式是:

$$K = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

这个二級反应的速度常数是以單位  $\frac{1}{\text{濃度} \times \text{時間}}$  (即, 升  $\times$  克分子 $^{-1} \times$  分 $^{-1}$ ) 表示的。

## 第六节 影响酶反应的因素

酶反应速度受好些因素的影响, 其中最重要的有: 作用物的濃度、反应产物、溫度、酸硷度、激动物和抑制物等, 現分述如下:

### 一、作用物濃度对于酶反应的影响

当酶的濃度保持于一个常数, 作用物濃度变化很大时, 在只有一个組分进行变化的反应中, 最初反应速度 ( $v = ds/dt$ , 以每單位時間內作用物轉变的量表示) 的变更, 如下圖所示:

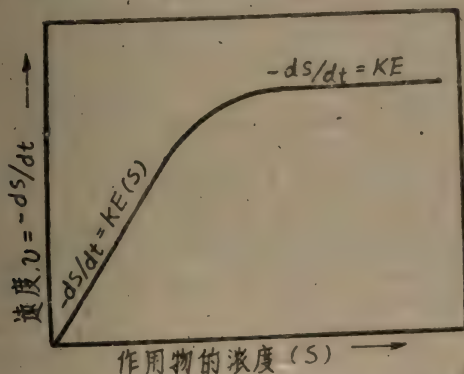


圖 8-3 增加作用物濃度对一个酶促反应的速度的影响

圖中曲線在开始时是直綫上升, 以后和緩下来, 最后达到一

个恒定的最大值。从曲线看出，作用物浓度低时，其反应速度符合于一级公式  $-ds/dt = KE(S)$ ，并且反应初速与最初作用物浓度  $(S)$  成正比。然而，随着作用物浓度的增加，可达到一个与作用物浓度无关的最大反应速度，此时符合于零级反应的微分公式：

$$-ds/dt = KE$$

在作用物浓度很低时，于任何时刻都有一些酶分子没有与作用物结合，亦即酶未完全饱和，故酶不能显示出其最大催化活性。当作用物浓度适量增加，使所有酶分子都与作用物结合，即能达到最大催化活性。此时，若再增加作用物浓度，并不能对速度有所影响，因为这时酶已完全被饱和。

关于作用物浓度对酶促反应速度的影响，在1913年米契里斯(Michaelis)和曼腾(Menten)进行了数学分析。他们认为酶首先与作用物结合，形成酶-作用物复合体，作用物分解的速度即与此中间复合体的浓度成正比。

设： $E + S \rightleftharpoons ES$ ，此为一可逆过程。

$(E)$ ——酶的总浓度；

$(S)$ ——作用物的总浓度；在此使  $(S)$  比  $(E)$  大；

$(ES)$ ——酶-作用物复合体的浓度；

$(E) - (ES)$ ——自由酶的浓度。

则： $ES$  的解离常数  $K_m = \frac{[(E) - (ES)](S)}{(ES)}$

$$(ES) = \frac{(E)(S)}{K_m + (S)}$$

如果  $ES$  分解作用的速度常数为  $K_3$ ，测得的速度为  $v$ ，则  $v = K_3(ES)$ ，即  $v = \frac{K_3(E)(S)}{K_m + (S)}$

当  $ES$  的浓度最大时，即所有的酶都与作用物结合， $(ES) = (E)$  时，将得到最大的速度  $V$ 。在这些条件下， $V = K_3(ES) = K_3(E)$  如果以  $V$  代  $K_3(E)$ ，则得米契里斯-曼腾(Michaelis-Menten)公式：



$$v = \frac{V(S)}{K_m + (S)} \text{ 或 } K_m = (S) \left[ \frac{V}{v} - 1 \right]$$

常数  $K_m$  称为米契里斯 (Michaelis) 常数, 有时也用符号  $K_s$  表示。

当上式中的  $\frac{V}{v} = 2$  时,  $K_m = (S)$ , 即米契里斯常数相当于达到极限速度一半时应有的基質濃度, 这是酶促反应中的一个具有特征性的常数。

$K_m$  的大小可做为酶对作用物化合力的一個衡量。具有低数值  $K_m$  的酶-作用物复合体的形成, 表示酶与作用物强烈地結合, 而高数值的  $K_m$  是酶对作用物化合力低的表示。

## 二、反应产物的濃度对于酶反应的影响

酶促反应的反应产物对于酶的催化作用多有妨碍。有些产物如酸、乙醇、过氧化氢等在一定濃度时, 能破坏酶而使之失去活性; 有时, 反应产物对酶無破坏作用, 但能影响反应速度。例如: 葡萄糖或果糖存在时, 能影响蔗糖酶水解蔗糖的速度, 在可逆的酶反应中, 反应产物的增加, 甚至可以使反应逆行。足見反应产物对于酶反应具有抑制作用。

在酶促过程中, 活动酶的濃度随时变更, 所以活动酶的分量不是与酶的总濃度相等, 酶作用的速度系与活动酶的濃度成正比而与酶的总濃度無关。

## 三、溫度对于酶反应的影响

一般化学反应速度都受溫度的影响, 溫度愈高, 反应速度也愈快。溫度对于酶的反应有下列两种不同的影响:

1. 与一般化学反应相同, 即溫度增高, 反应速度亦随之增高。

2. 溫度增高对酶有不良影响。这是因为酶是蛋白質, 易被热所破坏。一般的酶在  $30^{\circ}\text{C}$  时, 其酶蛋白部分的破坏作用即已开

始,到 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 破坏增快, $70^{\circ}\text{C}$ 破坏迅速, $80^{\circ}\text{C}$ 全部破坏。所以溫度增高时,酶被破坏的速度增加,致使它所催化的反应速度降低。

溫度对酶反应的加速与降低的兩種相反的作用,同时存在而强度不同。此兩種作用互相抵消后,在一定溫度下,反应的速度最高,这时的溫度便是酶作用的最适溫度。

从圖 8-4 看出,酶作用的速度,开始随溫度的升高而增加,而后因热鈍化作用便突然地下降。

在植物及微生物体内存在的酶,其作用最适溫度在 $50^{\circ}\text{C}$ 左右;在动物体内存在的酶,其作用最适溫度在 $40^{\circ}\text{C}$ 左右,与体温極為相近。

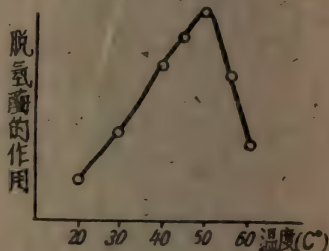


圖 8-4 溫度对小麦胚脱氢酶作用速度的影响

若溫度降低到 $0^{\circ}\text{C}$ 左右时,酶的活性变得很小,但却不完全停止,而且把溫度提高后,酶活性仍可恢复。

某种酶作用的最适溫度并不是一个不可变动的数值,它决定于一些因素,特别是反应時間的長短。作用時間長,最适溫度較低,作用時間短,最适溫度較高。現以蛋白酶的作用圖示如下:

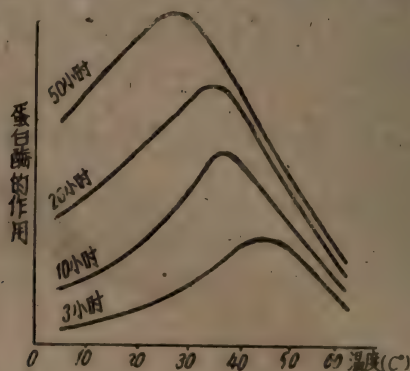


圖 8-5 試驗時間長短对蛋白酶类最适溫度数值的影响

从上圖可看出，試驗进行時間愈長，最适溫度便愈低。酶的不耐热性，即对高溫呈敏感性，是酶最特殊的性質，也是生物催化剂与一般催化剂在本質上不相同之处。

#### 四、酸硷度或 pH 对于酶反应的影响

酶对于环境中酸硷度的改变極为敏感，因它的活性随溶液 pH 的改变而显著地变化着。在一定条件下，每种酶都有其作用最适的 pH，并有最高与最低的限度，超过此限度，即偏酸或偏硷，会使酶活力丧失。

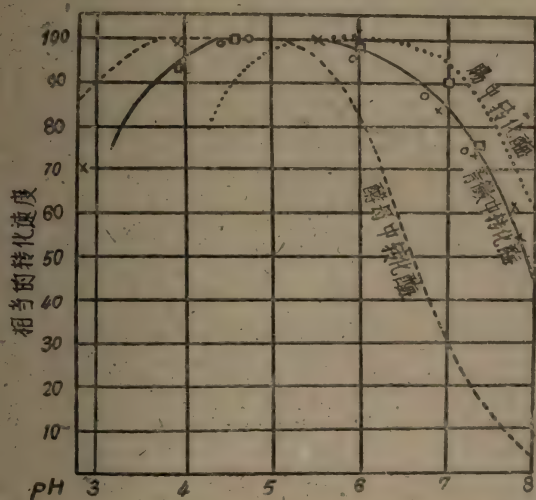


圖 8-6 溶液 pH 对三种轉化酶活动力的影响

酶反应的最适 pH，可以受很多因素的影响，如緩冲溶液的种类、作用物的种类、酶的来源等。在植物及微生物体内存在的酶，其作用的最适 pH 多在 4~6.5 左右；在动物体内存在的酶，其作用的最适 pH 多在 6.5~8 左右。

pH 对酶促反应速度的影响有三：

1. pH 对酶稳定性的影响 几乎所有的酶对極端的酸性或硷

表 8-8

各种酶反应的最适 pH

酶	作用物	最 适 pH
淀粉酶(麦芽)	淀粉	5.0~5.4
淀粉酶(唾液)	淀粉	6.8
麦芽糖酶(酵母)	麦芽糖	6.6
麦芽糖酶(麦芽)	麦芽糖	4.5~5.0
麦芽糖酶(腸)	麦芽糖	6.1
蔗糖酶(酵母)	蔗糖	4.6~5.0
同 上(麦芽)	同上	4.5~5.0
(腸)	同上	6.2
脂肪酶(大麻子)	丁酸甘油三酯	4.7~5.0
同 上(人胃)	硬脂酸甘油三酯	7.2~7.9
同 上(人胃)	低级酯	5.5~5.8
同 上(胰)	丁酸乙酯	7
胃蛋白酶	鷄卵清蛋白	1.5
	血紅蛋白	2.2
	酪蛋白	1.8
胰蛋白酶	酪蛋白	8~9
$\beta$ -葡萄糖苷酶	苦杏仁苷	4.1~4.5
硷性磷酸酶	磷酸甘油, 濃度 10 毫克/毫升	9.13
	磷酸甘油, 濃度 3 毫克/毫升	7.35
脲酶	脲, 磷酸緩冲液中	6.90
	脲, 檸檬酸鹽緩冲液中	6.50
琥珀酸脫氫酶(肌)	琥珀酸	9
黄嘌呤氧化酶(乳)	黄嘌呤	8
羧化酶(酵母)	丙酮酸	4.3
过氧化氢酶(肝)	过氧化氢	6.8
抗坏血酸氧化酶	抗坏血酸	5.3~5.6
精氨酸酶(肝)	精氨酸	9.5~9.9

性都是敏感的, 而某些酶, 如胃蛋白酶, 則在中性的 pH 值下会很快地鈍化。在 pH 对酶反应影响的曲綫上, 其最适 pH 一側的速度下降, 便是由于酶的鈍化緣故。

2. pH 对酶本身解离的影响 酶是蛋白質, 故亦是兩性电解



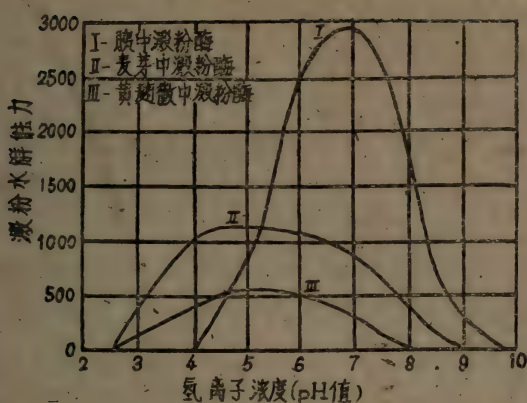


圖 8-7 溶液 pH 对三种淀粉酶活动力的影响

質。在溶液中，酶的解离是随溶液 pH 的不同而改变。若酶的任一化合点含有一个可解离基时，溶液 pH 的改变将导致酶对作用物化合力的改变，结果使酶促反应速度发生变化。

3. pH 对作用物解离的影响 当作用物能解离时，往往只有一种解离情况（即形成的正、负或兼性离子）可被酶利用。因此 pH 改变会影响作用物的解离情况，亦即影响反应的速度。

例如：（1）精氨酸酶解离成负离子时活性最大；蔗糖酶解离成兼性离子时才有活性。

（2）作用物如酪蛋白在负离子状态可被胰蛋白酶水解；精氨酸在正离子状态可被精氨酸酶水解。

酶对环境 pH 具有高度的敏感性，而一般催化剂则微弱得多，这也是二者的主要区别之一。

## 五、抑制物对酶反应的影响

酶的作用常因某些物质的存在而减弱或完全失去活性，这种能抑制酶活性的物质称为酶的抑制物。由于酶受抑制程度不同和产生抑制的原因不同，酶活性受抑制后有时可以恢复，有时则不

能恢复。

抑制作用的發生有下列几种情况：

1. 酶蛋白的变性 化学藥品如重金屬离子 ( $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Ag}^{+}$  等), 生物硷試剂, (鞣質、磷鎢酸等), 强酸、强硷和乙醇等以及物理因素如加热, X 光或紫外綫的照射和剧烈振盪都能使酶蛋白变性, 因之使酶喪失活性。

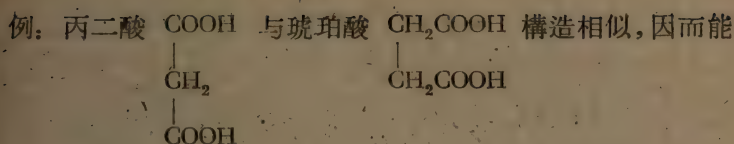
2. 酶蛋白必要基的改变 酶蛋白的必要基如硫氢基-SH、氨基- $\text{NH}_2$ 、羧基- $\text{COOH}$  等發生改变时, 酶的活性也会喪失。例如, 木瓜蛋白酶的必要基为-SH 基, 若-SH 基被氧化成双硫鍵-S-S-, 或与重金屬离子 (如  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ) 結合时, 則酶的活性喪失。

3. 輔基的改变 細胞色素氧化酶, 含有鉄卟啉輔基; 酪氨酸酶及維生素 C 氧化酶含有銅輔基, 这些輔基能与 + 氧化碳、氰化物及硫化氢結合, 而使酶失去活性。

4. 輔酶的改变 輔酶为有机化合物, 如受某种作用而分解后則酶的活性喪失。例如, 輔羧酶 (硫胺素焦磷酸酯) 遇亞硫酸鹽或亞硝酸鹽时, 即被分解而成为两个环狀化合物 (嘧啶环与噻唑环的連接处裂开), 輔羧酶既被破坏, 羧酶的活性亦即喪失。

5. 無机离子激动物的改变 許多酶需要無机离子做为其激动物, 如果这些無机离子被除去, 酶的活性即被抑制。例如,  $\text{Mg}^{++}$  可以激动磷酸酶及二肽酶, 如將氟化物加入該酶作用的体系中, 則  $\text{F}^{-}$  与  $\text{Mg}^{++}$  形成不溶性氟化鎂, 結果抑制了这两种酶的活性。

6. 酶与非正常作用物結合 酶与作用物結合成中間产物时, 需要二者的分子構造能互相适合。有些物質(甲)在化学構造上与酶作用物質(乙)相似, 因而亦可与酶进行可逆性的結合与分解, 但却不能受酶的催化而进行反应, 且酶与之結合后便不能再与作用物結合。故在(甲)(乙)二物同时存在时, 它們在酶分子相同部位上, 竞争着与酶結合, 因而抑制酶对于作用物的活性, 此种現象称为竞争性的抑制, 此类抑制物称为竞争性抑制物。



抑制琥珀酸脫氫酶的活性。

## 六、激动物对酶反应的影响

許多酶在进行催化作用时，需要另一物質存在以激起或增强其活性，这些能激动酶活性的物質，称为酶的激动物。

酶的活性被激动的原因有下列几种：

1. 抑制的解除 当酶从生物組織中分离出来的时候，可能含有抑制該酶作用的雜質，致使酶的活性受到影响。此时若加入能解除抑制的物質，則酶的活性恢复。例如：

(1) 还原剂硫化氢、谷胱甘肽、半胱氨酸能使双硫键-S-S-还原为-SH基，这样就使得原来因氧化作用將硫氢基变为双硫键的酶的活性恢复。

(2) 血清、蛋白質、阿拉伯膠、硫化氢及氰氢酸等物質可以使受重金屬离子抑制的脲酶的活性恢复。这是因为这些物質能与重金屬离子結合而將之除去的緣故。

2. 酶元的轉变 某些酶(如胃蛋白酶、胰蛋白酶)在細胞內，或剛由細胞分泌出来时并無活性，必須經過激动后才能轉变成有活性的酶。这种無活性的酶称为酶元。

例如：(1) 鹽酸能使胃蛋白酶元轉变成胃蛋白酶。

(2) 鈣可使胰蛋白酶元轉变成胰蛋白酶。

有些酶能激动其自身酶元或其它酶元轉变为有活性的酶。

例如：(1) 胰蛋白酶可將胰液中的糜蛋白酶元轉变成糜蛋白酶。

(2) 胃蛋白酶能激动胃蛋白酶元，使之轉变为胃蛋白酶(这种作用称为自身催化作用)。



酶元轉变为酶，可能由于分子構造的改变。例如，胃蛋白酶元轉变为胃蛋白酶时，脫下具有抑制作用的多肽，这种多肽分子量为 6,000，其組成富于精氨酸。

3. 無机离子的激动作用 許多种酶需要無机离子以激动其作用。

例：(1)  $\text{Cl}^-$  可激动淀粉酶的活性。

(2)  $\text{Mg}^{++}$  可激动磷酸酶及二肽酶的活性。

(3)  $\text{Ca}^{++}$  可激动凝血酶的活性。

(4)  $\text{Zn}^{++}$  能增加碳酸酐酶的作用。

(5)  $\text{Cu}^{++}$  能增加維生素 C 氧化酶及酪氨酸酶的作用。

(6)  $\text{Co}^{++}$ 、 $\text{Mn}^{++}$ 、 $\text{Ni}^{++}$  能增进精氨酸酶的作用。

無机离子的作用机理尚未完全了解。有些金屬离子可能是酶分子構造上的一部分（在制备过程中失去），也有些可能是酶与作用物結合的桥梁，因此它們必須存在，才能使酶發揮作用。

## 第七节 酶作用的特異性

酶与一般催化剂不同，对其作用物質具有严格的选择性；对于所催化的反应性質和产物也有决定性。酶的这种性質称为特異性。

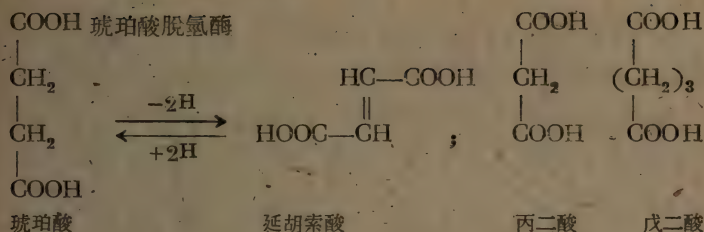
一、各种酶对于作用物选择的程度不同，亦即特異性有所差别，現將其各种特異性分別說明如下：

### (一) 絕對特異性

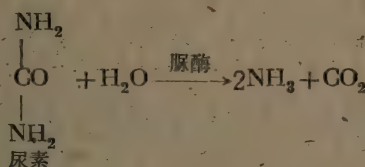
凡是一种酶仅对于一种物質有催化作用，即表示此种酶必須与作用物的整个分子構造互相适合，这种性質称为絕對特異性。

例：(1) 琥珀酸脫氫酶仅能催化琥珀酸（丁二酸）脫氫成延胡索酸（反丁烯二酸）。对丁二酸的同系物如丙二酸及戊二酸不但不能作用，反受其抑制。





(2) 脲酶仅能催化尿素水解为氨及二氧化碳。



## (二) 族类特异性 (或相对特异性)

凡是一种酶能对同一类的物质起催化作用，表示这种酶只需要作用物分子上的一部分构造与酶适合，这种性质称为族类特异性。

例：(1)  $\alpha$ -葡萄糖苷酶能分解多种  $\alpha$ -葡萄糖苷类物质，如  $\alpha$ -甲基葡萄糖苷及麦芽糖。这是因为这两种物质分子中都含有  $\alpha$ -D-葡萄糖的缘故。

(2) 磷酸酶能分解多种磷酸酯，如葡萄糖-6-磷酸酯及核苷酸等。

## (三) 低度特异性

凡是一种酶只要作用物分子上有适宜的键便可起催化作用，这种性质称为低度特异性。自前已知具有低度特异性的酶只有脂肪酶一种。

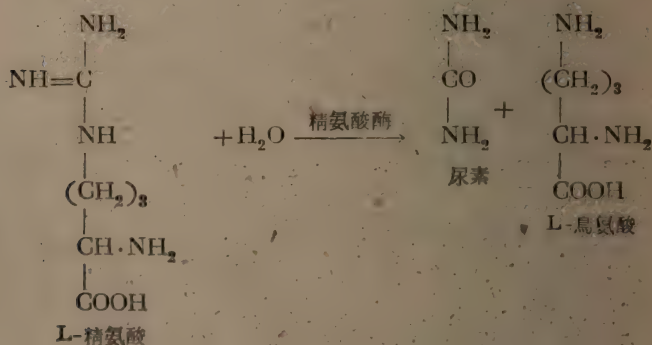
脂肪酶能水解脂肪以及多种不同脂肪酸与不同醇所合成的酯。

## (四) 立体化学特异性

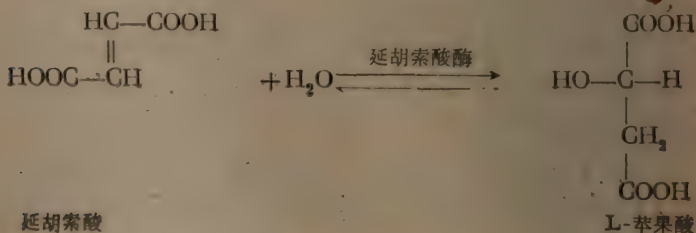
很多化合物有兩種立体異構体，例如旋光性物質有 D-及 L-兩型旋光異構体；含双鍵物質有順-及反-型兩種几何異構体。

凡是一种酶仅对于立体異構体中的一种起催化作用，对于相对型的異構体間或有作用，但其活性較小，这种性質称为立体化学特異性。

例：(1)精氨酸酶只能將 L-精氨酸水解成尿素及 L-鳥氨酸，对 D-精氨酸則無作用。

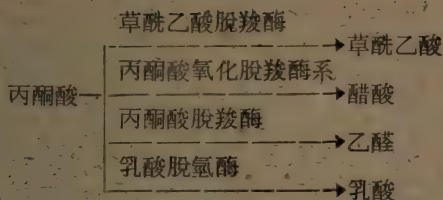


(2) 延胡索酸酶只能催化延胡索酸加水变成 L-苹果酸，对順-丁烯二酸則無作用。

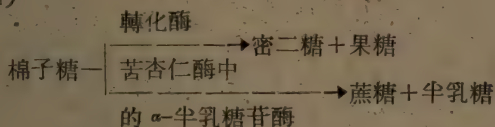


二、不同的酶常可对同一作用物起催化作用，但經不同的化学反应，各自产生不同的产物。这种性質是酶对反应产物的特異性。

例：(1)



(2)



將酶区分为低度特異性、族类特異性及絕對特異性，不过是便利于对酶作用的比較，实际上，在这几种特異性之間还有許多居間的級差。

酶所以具有特異性，一般認為：酶若能促进某作用物的化学变化，必須与此作用物做适当的結合，亦即酶与其作用物在分子構造上互有严格的要求。但酶本身的構造究竟如何配合作用物分子的構造，除对于酶的必要基略有所知外，其他尚不明了。

至于酶如何誘导作用物进行一定的化学反应，使之产生一定的产物，除已知輔基或輔酶参加反应外，其他亦尚不知道。

## 第八节 淀粉酶

淀粉酶在自然界中分布甚广，动物与人的唾液及胰液、高等植物、真菌及細菌中都含有。

淀粉酶分解淀粉时，能使之通过各种分子量不同的糊精阶段，最后产生麦芽糖；或者直接使之产生葡萄糖。淀粉酶分解淀粉的速度，常随下列数种情况而改变：①淀粉来源——来源不同时，淀粉酶的作用速度亦異。②淀粉顆粒大小——淀粉顆粒大，淀粉酶的作用速度慢；反之，淀粉顆粒小，淀粉酶的作用速度快。这是因淀粉酶的作用速度是随淀粉顆粒相对表面积的增加而增

表 8-9

淀粉分解及合成酶的分类

水解酶	糖苷酶	淀粉酶	淀粉-1,4-糊精酶	分 类 名 称	記 載 名	来 源
α-淀粉酶	猪胰 α-淀粉酶	唾液 α-淀粉酶	人胰 α-淀粉酶	大麦芽 α-淀粉酶	细菌 α-淀粉酶	枯草杆菌 ( <i>B. subtilis</i> ) 马鈴薯芽孢杆菌 ( <i>B. mesentericus</i> ) 溶淀粉芽孢杆菌 ( <i>B. amyloliquifaciens</i> )
霉菌 α-淀粉酶	(Taka-淀粉酶 (A))	糖化型细菌淀粉酶	好热细菌 α-淀粉酶	假单胞杆菌 α-淀粉酶	米曲霉 ( <i>Asp. oryzae</i> ) 白曲霉 ( <i>Asp. candidus</i> )	枯草杆菌羣
					凝結芽孢杆菌 ( <i>Bacillus coagulans</i> ) 嗜热脂肪芽孢杆菌 ( <i>B. stearothermophilus</i> )	假单胞喜糖杆菌 ( <i>Pseudomonas saccharophila</i> )



續表 8-9

分	類	名 稱	記 載	名	來 源
		淀粉-1.4-麦芽糖 苷酶	$\beta$ -淀粉酶:		
			大麦芽 $\beta$ -淀粉酶		大麦芽
			甘薯 $\beta$ -淀粉酶		甘薯
		淀粉-1.6-糊精酶	小麦粉 $\beta$ -淀粉酶		小麦粉
			異淀粉酶 (淀粉合成酶)		酵母
			R-酶		馬鈴薯
	$\alpha$ -葡萄糖 糖苷酶	寡糖-1.4-葡萄糖 苷酶	麦芽糖酶		
			$\alpha$ -葡萄糖糖苷酶		
		淀粉-1.4-葡萄糖 苷酶	Taka-麦芽糖酶 ( $\beta$ -淀粉酶)		米曲霉
			麦芽糖酶		米曲霉、黑曲霉、丙酮丁醇菌
			生葡萄糖酶		根霉屬
			葡萄糖淀粉酶		Rh. delemar
			淀粉葡萄糖苷酶		黑曲霉 NRRL 330
			$\alpha$ -淀粉葡萄糖糖苷酶		黑曲霉 NRRL 599
			淀粉葡萄糖糖苷酶		米曲霉

續表 8-9

分 類	名 稱	記 載 名	來 源
酶移酶 轉移糖 苷酶	轉移葡 萄糖苷 酶(不 能調變 的)	$\gamma$ -淀粉酶	泡盛酒曲霉(Asp. awamori)
		Taka-淀粉酶B	米曲霉
		霉菌 $\beta$ -淀粉酶	Mucor rouxianus Rh. sp.
		寡糖-1,6-葡萄糖苷酶	腸粘膜
		$\alpha$ -1,6-葡萄糖苷酶	酵母
		界限糊精酶	大麦芽, 米曲霉
		淀粉-1,6-葡萄糖苷酶	肌肉
		直鏈淀粉異構酶	兔肌肉
		解分支因素	黑曲霉
		右旋糖酐分解酶	牛脾臟
酶移酶 轉移糖 苷酶	轉移葡 萄糖 苷酶	麦芽糖 $\rightarrow$ 直鏈糊精 轉移葡萄糖苷酶	大腸杆菌(适应型)
		蔗糖 $\rightarrow$ 糖元轉移葡 萄糖苷酶	Neisseria perforans

續表 8-9

分	類	名 稱	記 載	名 稱	來 源
		蔗糖→右旋糖膠轉 移葡萄糖苷酶	右旋糖膠蔗糖酶		腸膜狀明串珠菌( <i>Leuconostoc mesenteroides</i> )
		直鏈淀粉→支鏈淀 粉轉移葡萄糖苷酶	Q 酶		馬鈴薯、豌豆(蠟)
		糊精→右旋糖膠轉 移葡萄糖苷酶	右旋糖膠糊精酶		萊膜醋酸杆菌( <i>Acetobacter capsulatus</i> )
		直鏈淀粉→環狀糊 精轉移葡萄糖苷酶	環狀糊精酶		侵襲芽孢杆菌( <i>B. macerans</i> )
		麥芽糖→寡糖轉移 葡萄糖苷酶	轉移葡萄糖苷酶		黑曲霉等
		寡糖→直鏈淀粉轉 移葡萄糖苷酶	D-酶		馬鈴薯
		葡萄糖-1-磷酸酯→ 直鏈淀粉轉移葡萄 糖苷酶	磷酸化酶		肌肉、心臟、腦、肝、酵母、馬鈴薯、豌豆等
		葡萄糖-1-磷酸酯→ 支鏈淀粉轉移葡萄 糖苷酶	異磷酸化酶		馬鈴薯
		轉移葡 萄糖苷 酶(需磷 酸的)			

大的。③淀粉顆粒糊化与否——淀粉酶对生淀粉的作用速度慢，对淀粉糊的作用速度快。像在發酵工業中，如酒精工業，在利用淀粉質原料时，总是先將原料加以蒸煮，使其中的淀粉糊化，然后才加入含有活性淀粉酶的曲来糖化淀粉。

淀粉酶有好些种，过去在分类及命名方面比較混乱，目前張树政根据霍夫門-奧斯田霍夫 (Hoffmann-Ostenhof) 提出的比較合理的酶的分类及命名，而把有关淀粉的分解及合成的酶列表分类如表 8—9。

在淀粉酶中以对  $\alpha$ -淀粉酶及  $\beta$ -淀粉酶的作用了解得比較清楚，其他酶的情况了解得比較差。現將数种較重要的淀粉酶的作用机理簡述如下：

### 一、 $\alpha$ -淀粉酶

$\alpha$ -淀粉酶作用于淀粉时，能使淀粉迅速液化而生成分子量小的糊精，故又称糊精化淀粉酶或液化酶。另一方面由于它作用的部位是淀粉分子內部的  $\alpha$ -1,4 葡萄糖苷鍵，故亦可称为內淀粉酶。

当  $\alpha$ -淀粉酶与淀粉共同存在时，淀粉粘度即逐漸下降，同时与碘的呈色反应，很快的由藍→紫→紅→淺紅→無色（碘色）。所生成的小分子糊精还可以进一步被該酶分解成为麦芽糖（ $\alpha$ -麦芽糖），不过在这一个阶段中酶的作用是非常緩慢的。

$\alpha$ -淀粉酶作用于淀粉糖时，將  $\alpha$ -1,4 葡萄糖苷鍵任意分解，迅速地生成小分子糊精、少量的麦芽糖及葡萄糖，以后的作用变慢。其作用的最終产物大部分为麦芽糖（87%）及少量的葡萄糖（13%）。作用于淀粉膠时，也是任意分解  $\alpha$ -1,4 葡萄糖苷鍵，但不能分解  $\alpha$ -1,6 葡萄糖苷鍵，作用最最終产物为麦芽糖（73%）、葡萄糖（19%）和異麦芽糖（8%）。由于  $\alpha$ -淀粉酶不能分解 1,6-鍵，故淀粉膠分解后的产物，通常大部分为帶有分支的葡<sub>3-7</sub>（即含 3~7 个葡萄糖的糊精 1，即所謂  $\alpha$ -淀粉酶界限糊精。



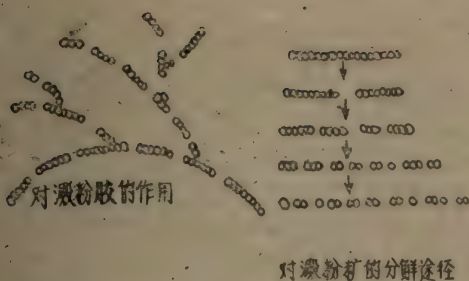


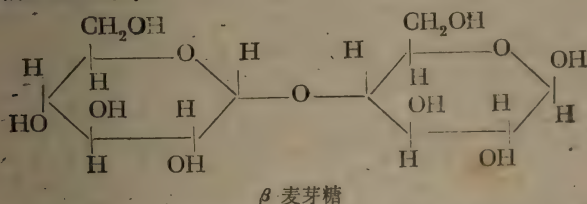
圖 8-8  $\alpha$ -淀粉酶（淀粉糊精酶）作用的方式

## 二、 $\beta$ -淀粉酶

$\beta$ -淀粉酶作用于淀粉，主要生成麦芽糖和少量高分子的糊精，故当它与淀粉共同存在时，溶液的还原力即直线上升。由于它不能作用于淀粉分子内部，而只是由末端作用，故不能将巨大分子很快地变小，因而淀粉粘度不易降低。

$\beta$ -淀粉酶又称为糖化淀粉酶。由于它从淀粉的末端起作用，故亦可称为外淀粉酶。

$\beta$ -淀粉酶的催化作用是从淀粉糖和淀粉胶的非还原性末端第二个  $\alpha$ -1,4-葡萄糖苷键开始，依次将麦芽糖一分子、一分子地水解下来。同时发生瓦登(Walden)转位反应，由  $\alpha$ -型变为  $\beta$ -型；在水解过程中，与碘呈色反应由深蓝经浅蓝而至无色。 $\beta$ -型麦芽糖的结构式如下：



$\beta$ -淀粉酶作用于淀粉糖，理论上应完全分解，但实际上并不如此，这可能系因淀粉糖老化的缘故。作用于淀粉胶时，由于它不能分解  $\alpha$ -1,6-葡萄糖苷键，故遇到分支点时，即停止作用。

余留部分为含有多个 1,6 鍵的 糊精,即所謂  $\beta$ -淀粉酶界限糊精。分支点殘留 1 个或 2 个葡萄糖殘基,視原来所含葡萄糖殘基数目为奇数或偶数而定。

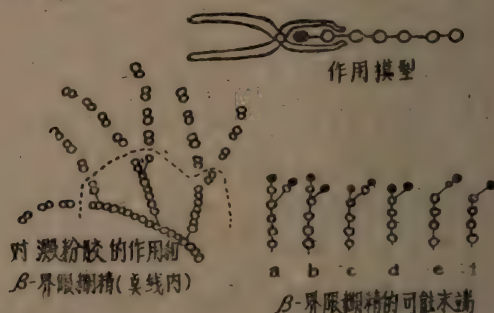


圖 8-9  $\beta$ -淀粉酶 (淀粉-麦芽糖苷酶) 的作用方式

$\beta$ -淀粉酶作用于淀粉膠所生成的  $\beta$ -淀粉酶界限糊精, 可为  $\alpha$ -淀粉酶所水解, 生成分子量較小的, 遇碘不显色的糊精。

$\alpha$ -淀粉酶与  $\beta$ -淀粉酶同时作用, 互相配合, 可以加深淀粉的水解深度。

$\alpha$ -淀粉酶与  $\beta$ -淀粉酶在耐酸和耐热能力上互不相同, 現分述如下:

### (一) 酸度对 $\alpha$ -及 $\beta$ -淀粉酶的影响

$\alpha$ -淀粉酶对环境酸度較敏感, 它比  $\beta$ -淀粉酶的抗酸能力弱些。下圖所繪曲綫是表示 pH 值对發芽的黑麦粒中  $\alpha$ -和  $\beta$ -淀粉酶

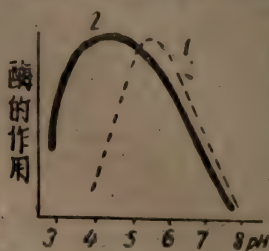


圖 8-10 pH 对已發芽的黑麦籽粒中  $\alpha$ -淀粉酶(1)和  $\beta$ -淀粉酶(2)的影响

的影响。一般講在 pH 3.4 时,  $\alpha$ -淀粉酶已呈不活性状态, 而  $\beta$ -淀粉酶却仍有作用。

来源不同的淀粉酶, 其作用最适 pH 也不相同。例: 唾液淀粉酶在微酸性或中性反应中最活动, 胰液淀粉酶在微硷性, 而麦芽淀粉酶在酸性反应中最活动。又如黄曲霉淀粉酶作用的最适 pH 为 5.0~5.6; 黑曲霉淀粉酶作用的最适 pH 为 4.0~5.0。

## (二) 温度对 $\alpha$ -淀粉酶和 $\beta$ -淀粉酶的影响

$\alpha$ -淀粉酶较  $\beta$ -淀粉酶的耐热能力强些。下图所繪曲线是表示温度对小麦籽粒中  $\alpha$ -和  $\beta$ -淀粉酶的影响。

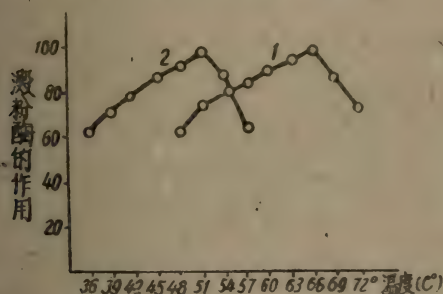


圖 8-11 小麦籽粒的  $\alpha$ -淀粉酶(1)和  $\beta$ -淀粉酶(2)的最适温度

如將大麦芽抽取液在 pH 6~7, 加热至 70°C 維持 15 分鐘,  $\alpha$ -淀粉酶微受影响而  $\beta$ -淀粉酶則完全被破坏。

淀粉酶的来源不同时, 其作用最适温度亦異。例: 动物体内淀粉酶最适温度为 38~40°C, 發芽种子中的淀粉酶最适温度为 54~56°C, 黄曲霉淀粉酶作用的最适温度为 50~55°C, 黑曲霉淀粉酶作用的最适温度为 60~65°C。

淀粉酶的基質对淀粉酶有稳定作用, 因此純淀粉酶溶液对热的抵抗力較差。

除上述酸度和温度外, 还原剂与氧化剂对  $\alpha$ -淀粉酶及  $\beta$ -淀粉酶亦有影响。根据用苯甲酰基  $C_6H_5CO-$ 、乙酰基  $CH_3CO-$  等基团取代酶必要基的試驗, 得知  $\beta$ -淀粉酶的活性是与其分子中

硫氢基 ( $-SH$ ) 的存在有关。用各种不同浓度的碘氧化硫氢基, 会使酶的活性相应地降低。反之, 如果被碘所氧化的酶受到硫化氢的作用时, 酶的活性会完全恢复。这是由于硫化氢能使被氧化了的硫氢基还原的缘故。

將  $\alpha$ -淀粉酶进行相类似的試驗, 得知这种酶的必要基是硫氢基和氨基 ( $-NH_2$ )。

从这两种淀粉酶必要基的性质来看, 可知还原剂对它们的活性有促进作用, 而氧化剂则有抑制作用。

### 三、淀粉葡萄糖苷酶

淀粉-1,4-葡萄糖苷酶能催化淀粉 1,4-葡萄糖苷键分解, 由非还原性末端依次將葡萄糖一分子、一分子地水解下来。它不能催化 1,6-键的水解, 当遇到分支点时, 可繞过而繼續对 1,4-键进行作用, 因此水解产物几乎都是葡萄糖。該酶也能分解麦芽糖 ( $\gamma$ -淀粉酶除外), 霉菌中的糖化酶大都属于此类。

淀粉-1,6-葡萄糖苷酶能催化淀粉 1,6-葡萄糖苷键水解, 故能分解  $\alpha$ -淀粉酶界限糊精和  $\beta$ -淀粉酶界限糊精的末端分支点。

以上三种均为水解酶类, 它们的作用在通常生理状况下是不可逆的, 只是向分解的一方进行。

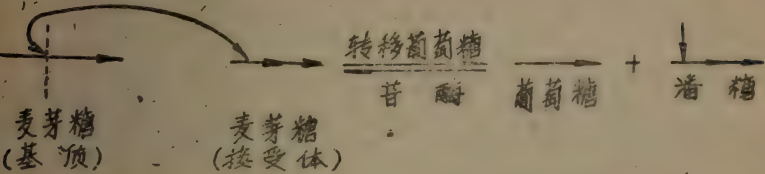
### 四、轉移葡萄糖苷酶

这种酶的作用是可逆的。它们能催化淀粉及寡糖的合成和分解作用。需磷酸的轉移葡萄糖苷酶称为磷酸化酶, 它们的主要作用是由葡萄糖-1-磷酸酯合成淀粉糖; 并能借磷酸解作用分解淀粉。不需磷酸的轉移葡萄糖苷酶如 Q-酶是把淀粉糖的長鏈切短, 使切得的短鏈通过  $\alpha$ -1,6-葡萄糖苷键結合而成分支的分子即淀粉膠, 故它是淀粉膠的合成酶。

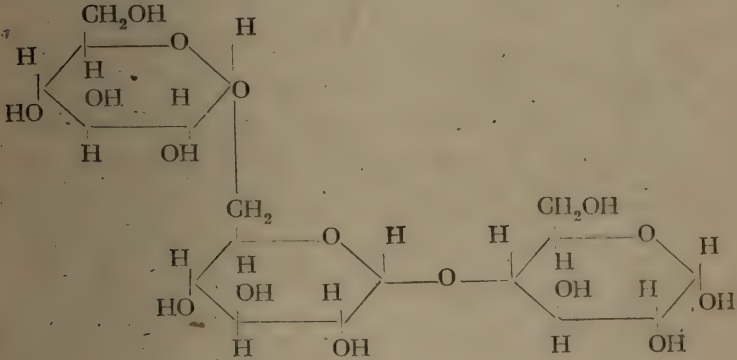
霉菌中含有的麦芽糖寡糖轉移葡萄糖苷酶, 能將麦芽糖水解释, 把其中一分子葡萄糖轉移給另一分子麦芽糖 (做为接受体)



而成潘糖（或其他分支的糖）。其作用方式如下：



潘糖是我国学者潘尚贞最初发现的，故名潘糖。它是不发酵性糖，分子结构如下：

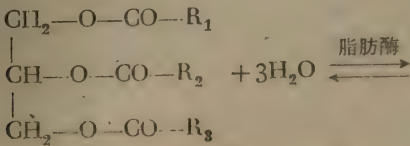


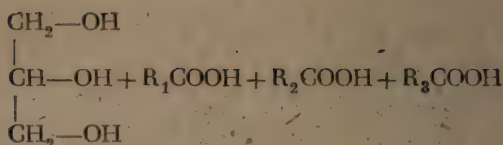
潘糖（4-α-异吡喃麦芽糖-D-葡萄糖）

### 第九节 脂 肪 酶

脂肪酶存在于脊椎动物的胃液、胰液和肠液，无脊椎动物的消化性分泌物、高等植物（特别是种子）以及微生物体内。

脂肪酶能催化脂肪的水解和合成反应，其反应式如下，





式中  $\text{R}_1 \text{ R}_2 \text{ R}_3$  代表高級脂肪酸基。

脂肪酶的共同特性是特異性極低，因此除水解脂肪外，尚水解多种由不同脂肪酸与不同的醇所合成的酯。

不同来源的脂肪酶在分解不同的酯时，其相对速度有些差别。肝臟脂肪酶，偏好短鏈的脂肪酸酯；胰液脂肪酶則偏好長鏈的脂肪酸酯；胃液和蓖麻子脂肪酶在这方面和胰液脂肪酶一致。一般將肝臟脂肪酶称为酯酶，以表示它們对低級酯的偏好。

脂肪酶的催化作用具有可逆性，既能催化基質的水解又能催化基質的合成，而对水解与合成的两个方面都有着同等的順利傾向。例：將油酸甘油三酯和脂肪酶在适当条件下保持恒溫，使酶进行催化分解作用，此项作用虽历相当時間，而反应并不会徹底，其主要原因就在于：無論从那一个方向（水解或合成）开始，其反应产物总是达到組成成分相同的平衡状态。

脂肪酶催化分解典型的甘油三酯时，甘油三酯上的三个酸基不是同时解脫，而是逐一地水解下来，因此在水解过程中，甘油二酯和甘油一酯是必有的中間产物。

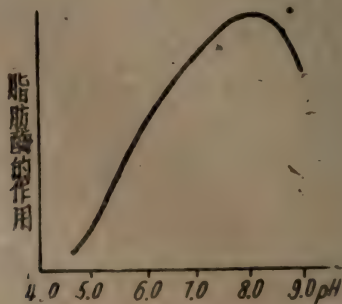


圖 8-12 小麦粒脂肪酶的作用与 pH 的关系

脂肪酶作用的最适温度是  $40^{\circ}\text{C}$ ，最适 pH 值依酶的来源、基質和所用缓冲剂而异，大约自中性至微酸性以至微硷性。

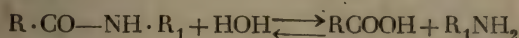
在谷粒、油料作物的种子以及微生物中所含的脂肪酶与植物油作用时其最适 pH 为 8。脂肪酶的存在对于谷粒贮藏时所应考虑的条件有很大关系，如果谷粒中水分含量高，同时贮藏温度也高，则脂肪酶迅速地分解脂肪，生成游离脂肪酸，结果使产品的酸度增高，并使产品迅速变苦。

## 第十节 蛋白質酶类

蛋白質酶类在自然界中分布甚广，动植物及微生物体内均含有。

蛋白質酶类是分解与合成肽键  $\begin{array}{c} \text{—C—N—} \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$  的酶的总称。它们所

催化的反应如下：



### 一、分 类

蛋白質酶类又分为蛋白酶和肽酶两类。

#### (一) 蛋白酶

这类酶能分解蛋白質分子中间的肽键，而把蛋白質分解为蛋白糖、蛋白腴、多肽以及少許氨基酸等物質。属于这类的酶有：胃蛋白酶、胰蛋白酶、木瓜蛋白酶及組織蛋白酶等。各种蛋白酶的作用都具有極大的特異性。

#### (二) 肽酶

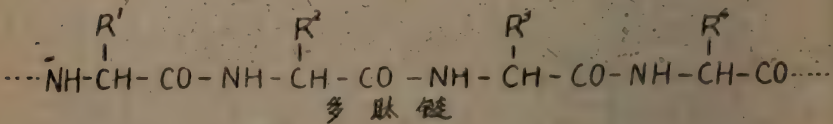
这类酶能催化分解多肽分子中的肽键，把多肽分解为氨基酸。肽酶的作用具有極大的特異性，即它們对基質的作用，視基質中一定原子团的位置而定。例如：肽键旁是否有氫原子；氨基或羧基所在的位置。通常根据这一点把肽酶分成下列各类：①氨

基肽酶；②羧基肽酶；③二肽酶；④脯肽羧酶；⑤脯肽氨酶。

## 二、蛋白質酶类作用的特異性

### (一) 蛋白質酶类作用的基質

这类酶作用的基質是蛋白質。下圖所示的肽鏈可以看作是蛋白質分子的骨干，在骨干上的 R 为側基，R 基的特性随形成骨干的氨基酸的性質而異。例如：在氨基丙酸处，R 是甲基；亮氨酸处，R 是異丁基；甘氨酸处則仅有 1 个氫原子等。

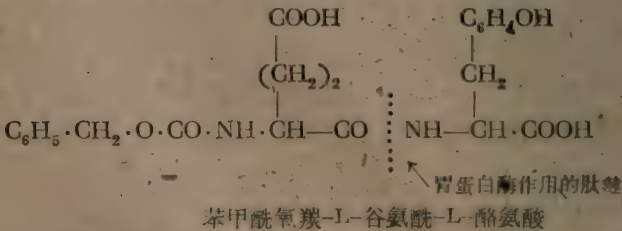


每一种蛋白酶或肽酶作用于基質时，都要求在基質的一定位置上，存在一定型的側基。

### (二) 蛋白酶作用的特異性

1. 胃蛋白酶 这种酶可以作用于多种天然蛋白質，使之水解为蛋白糖、蛋白胨以及少量的氨基酸。

胃蛋白酶作用于肽鏈时，必須在該肽鏈兩旁無游离氨基，并要求有游离的羧基及酪氨酸的芳香族环(或苯丙氨酸的芳香族环)存在。其作用部位如下圖所示：



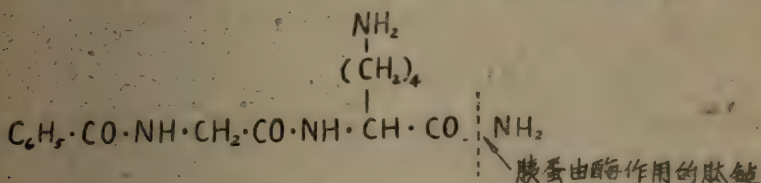
將胃蛋白酶中酪氨酸的游离酚羟基封閉(經乙酰化作用)則胃蛋白酶失去活性，这說明酪氨酸的酚羟基是胃蛋白酶的必要基团。



在酵母和麦芽中存在着类胃蛋白酶（与胃蛋白酶作用特异性相同的酶），它能將蛋白質水解成蛋白糖与蛋白腴。

2. 胰蛋白酶 这种酶能作用于部分水解的蛋白質，对天然蛋白質仅有微弱的作用（当天然蛋白質变性后，可被它迅速地消化）。它作用于蛋白質后的最終产物是多肽和氨基酸。

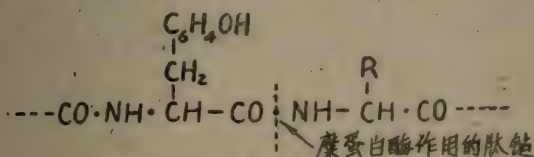
胰蛋白酶作用的肽鍵的羧基一边必須有硷性氨基酸存在。如無游离的氨基存在，則会抑制其作用。其作用部位如下圖所示：



馬尿酸賴氨酸酰胺

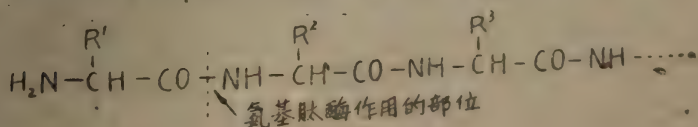
在酵母和麦芽中存在着类胰蛋白酶，它能將蛋白糖与蛋白腴水解为多肽和氨基酸。

3. 糜蛋白酶 它所作用的肽鍵的羧基一边必須有酪氨酸或苯丙氨酸的芳香族环存在。如下圖所示：



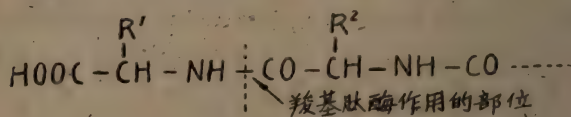
### (三) 肽酶类的特异性

1. 氨基肽酶 这类酶作用多肽时，必須在肽鍵之旁有伯氨基存在。它从多肽鏈氨基端紧鄰的肽鍵开始作用，將氨基酸一分子一分子地除去而將多肽鏈逐漸縮短。現將其作用圖示如下：

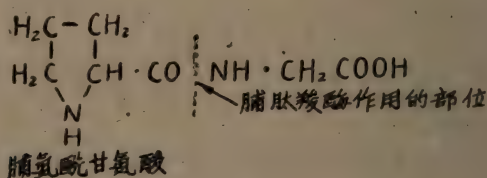


这类酶存在于霉菌、细菌、酵母、麦芽及动物肠粘膜、胰腺细胞中。

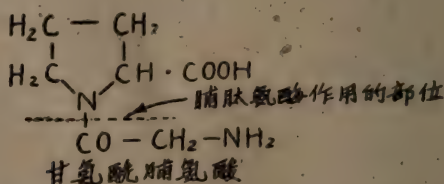
2. 羧基肽酶 这类酶作用多肽时,必须在肽键之旁具有游离的羧基。它从多肽链羧基端紧邻的肽键开始作用,分离出氨基酸,而将多肽链逐渐缩短。现将其作用图示如下:



3. 脯肽羧酶 这种酶分解多肽的部位是由脯氨酸的氮与其他氨基酸参与形成的肽键,同时肽链上不含有游离氨基。现将其作用图示如下:

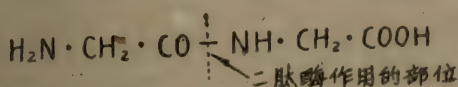


4. 脯肽氨酶 这种酶能水解由脯氨酸的氮与氨基酸的酰基构成的肽键,同时它所作用的肽键之旁需要有游离的氨基存在。现将其作用图示如下:



5. 二肽酶 这类酶能催化二肽水解为游离氨基酸的反应。其作用条件为: (1) 肽链两端同时含有游离羧基和游离氨基; (2) 与游离羧基和游离氨基相连接的碳原子上有 $\alpha$ -氢原子存在。如果任何一种其他的基取代了这些氢原子,那么二肽酶作用的速度便

会激烈地降低，甚至完全停止。現將其作用圖示如下：



甘氨酸甘氨酸

二肽酶广佈于微生物、植物及动物体中。肽酶与蛋白酶的區別在于肽酶仅能在肽鏈的末端分裂肽鍵，而蛋白酶是在多肽鏈的中間裂解肽鍵。

現將蛋白酶与肽酶作用于肽鏈的情况，列表如下：

表 8-10

酶的类别	被作用的肽鏈
氨基肽酶	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{NH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \vdots \text{NH} \dots \end{array}$
羧基肽酶	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{HOOC} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \vdots \text{CO} \dots \end{array}$
蛋白酶 I	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \dots \text{CO} - \text{NH} - \text{CH} - \text{CO} \vdots \text{NH} \dots \end{array}$
蛋白酶 II	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \dots \text{CO} \vdots \text{NH} - \text{CH} - \text{CO} - \text{NH} \dots \end{array}$

### 三、植物体内的蛋白酶

植物蛋白酶广佈于植物界，尤以种子、幼苗及果实中为多，这些酶不但可分解它本体的蛋白質，即对其他植物体蛋白質、某种动物蛋白質及人工合成之肽亦有作用。

从木瓜 (Carica papaya) 果实的乳汁制得的木瓜蛋白酶是植物性蛋白酶的典型代表。

#### (一) 木瓜蛋白酶的作用

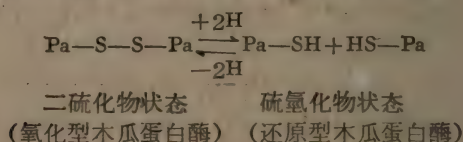
木瓜蛋白酶已能得到晶体状态，其分子量为27,000。它作用

最适的 pH 視被水解的蛋白質性質而異。例如，木瓜蛋白酶与受热而变性的鷄卵清蛋白作用时，其最适 pH 为 7.5（弱硷性），与白明膠作用时，其最适 pH 为 5.0（弱酸性）。

木瓜蛋白酶作用的特異性与胰蛋白酶相似。

## （二）还原剂与氧化剂对木瓜蛋白酶作用的影响

根据实验分析的结果，得知木瓜蛋白酶含有 4 % 左右的硫，这些硫一部分成二硫化物状态存在，一部分成硫氧化物状态存在。这两种型式的酶在植物体内呈平衡状态存在。



还原型木瓜蛋白酶是木瓜蛋白酶具有水解活性的类型，氧化型木瓜蛋白酶则不具有水解活性。

还原剂如硫化氢，谷胱甘肽及半胱氨酸为木瓜蛋白酶的激动物，而氧化剂如过氧化氢为木瓜蛋白酶的抑制物。

谷物中的蛋白酶是属于木瓜蛋白酶类型的酶。它们作用的最适 pH 为 4.0~5.5。在未发芽的种子中蛋白酶的活性極弱，当发芽时它们的活性便大增，这是由于受胚中所含大量的谷胱甘肽的活化作用的緣故。

氧化型木瓜蛋白酶虽不具水解蛋白質的活性，但却能进行合成作用，因此氧化剂对该酶的合成有激动作用。

当细胞内氧化—还原条件發生改变时，該酶催化反应的方向也跟着改变。在生物体内，氧化型或还原型的谷胱甘肽体系在調节活细胞内氧化—还原条件方面起着作用。因此在調节酶催化蛋白質分解与合成反应的速度和方向方面也起着重要作用。

木瓜蛋白酶作用的可逆性及其合成能力，不仅决定于酶作用时所处的氧化—还原环境，还决定于基質的濃度及其結構。



#### 四、影响蛋白酶分解蛋白质速度的主要因子

蛋白酶分解蛋白质的速度受下述主要因子的影响：

##### (一) 蛋白小球的形成

蛋白质愈近于球形，则它被蛋白酶分解的情况愈差，这是由于蛋白质肽链的亲水基遮盖了肽键之故。如果球形的蛋白小球由于某种影响（例如变性作用）而伸长，那么它的表面便随着肽链的伸长而逐渐增加，肽键也愈来愈暴露出来，因此也就便于酶的作用。

##### (二) 蛋白质分子中存在的基团

蛋白质分子中某些基团（例如：巯基、氨基和羟基）的存在，能增进蛋白酶催化作用的速度。如果借苯甲酰化或乙酰化的方法封闭羟基，或用氧化方法使巯基变为双硫键，则蛋白酶作用的速度便降低。这说明蛋白质分子中有无某些基团对蛋白酶的作用影响很大。

# 酶

## 名詞対照表

中 文	俄 文	英 文
1. 酶	Энзим (Фермент)	Enzyme
2. 全酶	Холофермент	Holoenzyme
3. 酶蛋白	Апофермент	Apoenzyme
4. 輔酶	Коэнзим (кофермент)	Cocnzyme
5. 水解酶类	Гидролазы	Hydrolases
6. 糖酶	Карбогидраза	Carbohydrase
7. 乳糖酶	Лактаза	Lactase
8. 麦芽糖酶	Мальтаза	Maltase
9. 蔗糖酶	Сахараза	Sucrase
10. 淀粉酶	Амилаза (Диастаз)	Amylase (Diastase)
11. 纖維素酶	Целлюлаза	Cellulase
12. 半纖維素酶	Гемицеллюлаза	Hemicellulase (Cytase)
13. 果膠酶	Пектиназа	Pectinase
14. 酯酶类	Эстераза	Esterase
15. 脂肪酶	Липаза	Lipase
16. 卵磷脂酶	Лецитиназа	Lecithinase
17. 胆硷脂酶	Холинэстераза	Cholinesterase
18. 核苷酸酶	Нуклеотидаза	Nucleotidase
19. 三磷酸腺苷酶	Аденозин трифасфатаза	Adenosine triphosphatase
20. 磷酸酶	Фосфатаза	Phosphatase
21. 硷性磷酸酶	Щёлочная фосфатаза	Alkaline phosphatase
22. 蛋白酶	Протеиназа	Proteinase
23. 木瓜蛋白酶	Папаин	Papain

續表

中 文	俄 文	英 文
24.胃蛋白酶	Пепсин	Pepsin
25.胰蛋白酶	Трипсин	Trypsin
26.糜蛋白酶	Химотрипсин	Chymotrypsin
27.組織蛋白酶	Катепсин	Cathepsin
28.波羅蛋白酶	Бромелин	Bromelin
29.肽酶类	Пептидазы	Peptidases
30.二肽酶	Дипептидаза	Dipeptidase
31.羧基肽酶	Карбоксипептидаза	Carboxy peptidase
32.氨基肽酶	Аминопептидаза	Amino peptidase
33.脫脘基酶类	Дезамидиназы	Deamidinases
34.精氨酸酶	Аргиназа	Arginase
35.脫酰氨基酶类	Дезамидазы	Deamidases
36.脲酶	Уреаза	Urease
37.天門冬氨酰胺酶	Аспарагиназа	Asparaginase
38.谷氨酰胺酶	Глютаминаза	Glutaminase
39.脫氨基酶类	Дезаминазы	Deaminases
40.腺嘌呤酶	Аденаза	Adenase
41.磷酸化酶类	Фосфорилазы	Phosphorylases
42.糖磷酸化酶	Сахарофосфорилаза	Saccharophosphorylase
43.蔗糖磷酸化酶	Сахарозофосфорилаза	Sucrosephosphorylase
44.淀粉磷酸化酶	Амилофосфорилаза	Amylophosphorylase
45.核糖核酸酶	Рибонуклеаза	Ribonuclease
46.核苷酶	Нуклеозидаза	Nucleosidase
47.核苷酸酶	Нуклеотидаза	Nucleotidase
48.氧化—还原酶类	Окисляющий и восстанавливающий фермент	Oxidizing and reducing enzyme
49.氧化酶类	Оксидазы	Oxidases
50.丙酮酸氧化酶	Пировинограднооксидаза	Pyruvic oxidase

續表

中 文	俄 文	英 文
51. $\alpha$ -酮戊二酸氧化酶	$\alpha$ -ке + оглутаровая оксидаза	$\alpha$ -keto glutaric oxidase
52. 多酚氧化酶	Полифенол оксидаза	Polyphenol oxidase
53. 細胞色素	Цитохром	Cytochrome
54. 細胞色素氧化酶	Цитохромоксидаза	Cytochrome oxidase
55. 細胞色素还原酶	Цитохром редуктаза	Cytochrome reductase
56. 过氧化物酶	Пероксидаза	Peroxidase
57. 过氧化氢酶	Катализа	Catalase
58. 酪氨酸酶	Тирозиназа	Tyrosinase
59. 抗坏血酸氧化酶	Аскорбиноксидаза	Ascorbic acid oxidase
60. 脱氢酶	Дегидраза	Dehydrogenase
61. 需氧脱氢酶	Аэробные дегидразы	Aerobic dehydrogenases
62. 不需氧脱氢酶	Анаэробные дегидразы	Anaerobic dehydrogenases
63. 黄酶	Жёлтый фермент	Yellow enzyme
64. 黄嘌呤氧化酶	Ксантин оксидаза	Xanthine oxidase
65. 氨基酸氧化酶	Аминокислотаоксидаза	Amino acid oxidase
66. 乙醇脱氢酶	Алкоголь дегидраза	Alcohol dehydrogenase
67. 乳酸脱氢酶	Лактико дегидраза	Lactic acid dehydrogenase
68. 苹果酸脱氢酶	Яблочко дегидраза	Malic dehydrogenase
69. L-谷氨酸脱氢酶	L-глутамино дегидраза	L-Glutamic acid dehydrogenase
70. 6-磷酸葡萄糖脱氢酶	Глюкозо-6-фосфатдегидраза	Glucose-6-Phosphate dehydrogenase
71. 磷酸丙糖脱氢酶	Триозофосфат дегидраза	Triose phosphate dehydrogenase



續表

中 文	俄 文	英 文
72. 琥珀酸脫氫酶	Сукциндегидраза	Succinic dehydrogenase
73. 加合酶类	Присоединяющий ферменты	Addingenzymes
74. 醇醛縮合酶	Альдолаза (Зимогексаза)	Aldolase (Zymohexase)
75. 羧化酶	Карбоксилаза	Carboxylase
76. 碳酸酐酶	Карбоангидраза	Carbonic anhydrase
77. 草酰乙酸脫羧酶	Декарбоксилаза Щавелевоуксусной кислоты	Oxaloacetic decarboxylase
78. 草酰琥珀酸脫羧酶	Щевелевосукцин декарбоксилаза	Oxalosuccinic decarboxylase
79. 氨基酸脫羧基酶	Амино кислота декарбоксилаза	Amino acid decarboxylase
80. 移換酶类	Переносные ферменты	Transferring enzymes
81. 氨基移換酶类	Амино-феразы	Trans-aminases
82. 脒基移換酶类	Амидино-фераза	Transamidinase
83. 甲基移換酶类	Метил-фераза	Transmethylnases
84. 酰胺基移換酶类	Амидо-фераза	Transamidase
85. 同分異構酶	Изомерзаза	Isomerase
86. 磷酸丙糖異構酶	Фосфотриозоизомерзаза	Isophotriose isomerase
87. 磷酸己糖異構酶	Фосфогексоза изомерзаза	Phosphohexose isomerase
88. 變位酶	Мутаза	Mutase
89. 磷酸葡萄糖變位酶	Фосфоглюкомутаза	Phosphoglucmutase
90. 磷酸甘油酸變位酶	Фосфоглицеромутаза	Phosphoglyceromutase
91. 延胡索酸酶	Фумараза	Fumarase

續表

中 文	俄 文	英 文
92. 烯醇化酶	Энолаза	Enolase
93. 苦杏仁酶	Эмульсин	Emulsin
94. 發酵酶	Зимаза	Zymase
95. 順烏頭酸酶	Аконитаза	Aconitase
96. 酶元	Профермент	Proenzyme
97. 胃蛋白酶元	Пепсиноген	Pepsinogen
98. 胰蛋白酶元	Трипсиноген	Trypsinogen
99. 糜蛋白酶元	Химотрипсиноген	Chymotrypsinogen
100. 輔酶 A	Кофермент A	Co-enzyme A
101. 發酵輔酶	Козимаза	Cozymase
102. 乙酰化輔酶	Коацетилаза	Coacetylase
103. 羧化輔酶	Кокарбоксилаза	Cocarboxylase
104. 輔酶 I	Кофермент I	Coenzyme I
105. 輔酶 II	Кофермент II	Coenzyme II
106. 三磷酸腺苷	Аденозинотрифосфат	Adenosine triphosphate
107. 二磷酸吡啶核 苷酸	Дифосфопиридиннуклео тид	Diphospho pyridine nucleotide
108. 三磷酸吡啶核 苷酸	Трифосфопиридиннуклео- тид	Triphospho pyridine nucleotide

## 第九章 植物次生物質

在植物体内，除水、矿質元素、糖类、脂类、蛋白質及維生素外，还含有很多种其他物質，这些物質一般称为植物次生物質。植物次生物質在植物体内的含量虽然很少，但其中有些却对植物的新陳代謝起着重要作用。現就几种重要的植物次生物質分述如下。

### 第一节 脂肪族有机酸

脂肪族有机酸在植物体内形成之后，会立刻被細胞利用来合成各种物質，故它們不能大量地积存在植物体内，而只能做为新陳代謝的中間产物。植物体内所含的脂肪族有机酸可分为下列兩类：

#### 一、揮發性酸

如蟻酸  $\text{HCOOH}$ 、醋酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$  及酪酸  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ 。

#### 二、非揮發性酸

有若干种，現分述如下：

1. 乳 酸  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$  在植物缺氧呼吸时常形成乳酸。

2. 丙酮酸  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$  这是植物体内糖类異化以及酒精和乳

酸發酵时極重要的中間产物，故它在新陳代謝中有極重要的作用。

3. 草酸  $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$  在植物界分布極广，成游离态和草酸鹽态

(通常成草酸鈣状态) 含于植物內。

4. 琥珀酸  $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  这是糖类需氧氧化时的一种中間产物。在酒精發酵时，能形成少量的琥珀酸。

5. 草酰乙酸  $\text{HOOC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  这是新陈代謝的極重要中間产物，它在天門冬氨酸、天門冬酰胺及丙氨酸的生物合成方面起着重要作用，并使糖与氨基酸的代謝密切联系起来。

6.  $\alpha$ -酮戊二酸  $\text{HOOC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  与草酰乙酸相同，为新陈代謝的重要中間产物，它参与丙氨酸、谷氨酸及谷氨酰胺的合成。

7. L-苹果酸 (羟基琥珀酸)  $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$  在植物界分布極广，尤以仁果类和核果类果实中含量最多。

8. 酒石酸 (二羟基琥珀酸)  $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$   
D-酒石酸常与 L-苹果酸 及外消旋酒石酸一起大量含于葡萄內。在制造和陈釀葡萄酒时，可得到大量的酒石，酒石为酸性酒石酸鉀， $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOK}$ ，它是制酒工業中的副产物，能应用于医学及其他工業上。

9. 延胡索酸  $\text{HOOC} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOH}$  它是糖需氧氧化的中間产物，可用以合成天門冬氨酸。

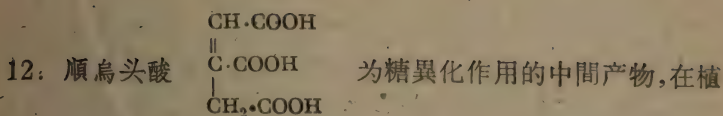
10. 檸檬酸  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$  它广泛地存在于植物体内，尤

以柑橘类果实中含量最多。

11. 異檸檬酸  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{HO}-\text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array}$  它是植物体内糖及有机酸

代謝的重要中間产物之一，大量含于多汁植物內。





物体内起着重要的作用。它广泛地存在于各种植物内。

微生物中的細菌及霉菌能形成多种有机酸, 其中檸檬酸、延胡索酸、葡萄糖酸、乳酸、分解烏头酸和醋酸等在工業部門中起着重要的作用。

## 第二节 糖 苷 类

糖苷在天然界的分布范围很广, 但为量却甚少, 一般多存在于植物树皮、根、叶、果实、色素和种子仁内。

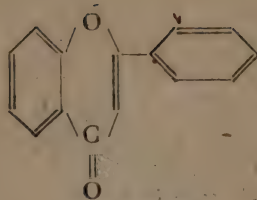
天然糖苷的含糖部分大多为葡萄糖, 亦有半乳糖、甘露糖、果糖、阿拉伯糖、木糖、核糖和鼠李糖。其糖苷配基 (亦即非糖部分) 大多为芳香族化合物, 如酚类、醇类、醛类、酸类及固醇等。它們多为無色結晶体, 帶苦味或特种香气, 溶于水或酒精中, 某些尚具有毒性。

糖苷中單糖的型式 ( $\alpha$ -型与  $\beta$ -型) 是决定該糖苷为  $\alpha$ -型或  $\beta$ -型的因素。二糖也就是  $\alpha$ -糖苷或  $\beta$ -糖苷, 其中一个單糖就成了糖苷配基。構型相同的糖苷和二糖可被同样的酶所水解, 例如,  $\alpha$ -葡萄糖苷酶能水解所有  $\alpha$ -葡萄糖苷以及在結構上与  $\alpha$ -葡萄糖苷相似的二糖 (如麦芽糖与菌藻糖); 而  $\beta$ -葡萄糖苷酶則可分解  $\beta$ -葡萄糖苷类以及結構与  $\beta$ -葡萄糖苷相似的二糖 (如纖維二糖)。

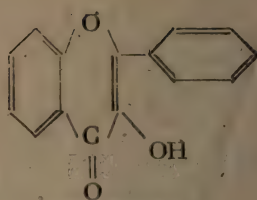
根据糖苷分子中非糖部分的性質, 可將糖苷分为若干类, 茲擇要簡述如下:

### 一、脫氫黃素酮糖苷类 (花黃素糖苷类)

脫氫黃素酮糖苷是最重要的 一类植物黄色及橘黄色色素。此类糖苷中的糖大多为鼠李糖, 而非糖部为脫氫黃素酮或脫氫黃素酮醇的衍生物。

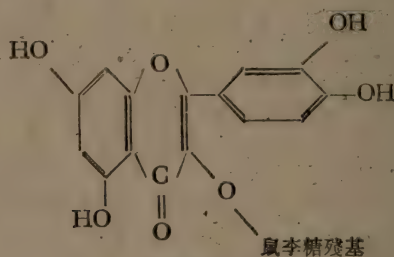


脱氢黄素酮



脱氢黄素酮醇

这类糖苷中有十多种已研究得较透彻。这十多种内常以美槲皮苷 ( $C_{21}H_{26}O_{11}$ ) 做为花黄素糖苷的代表物，因为它为这类糖苷中最重要而且最广布的染料。美槲皮苷存在于槲树树皮、烟草、茶叶及忽布（蛇麻花）中，其结构式如下：

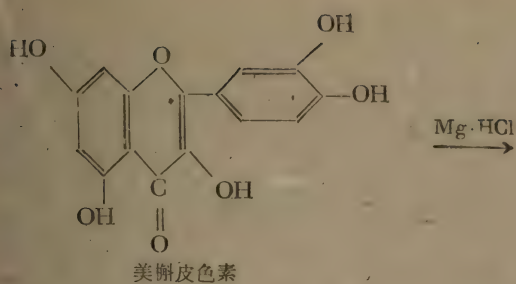


美槲皮苷

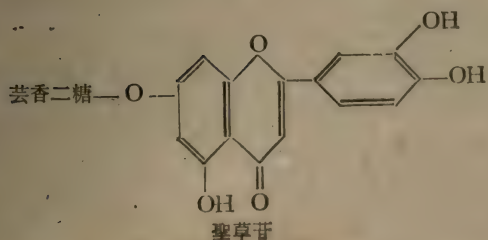
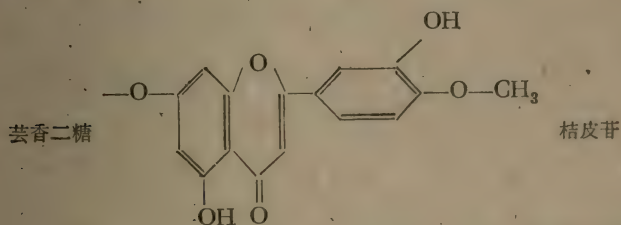
由上结构中可知美槲皮苷的非糖部分为五羟脱氢黄素酮（亦即美槲皮色素），它借糖苷键与鼠李糖相结合。

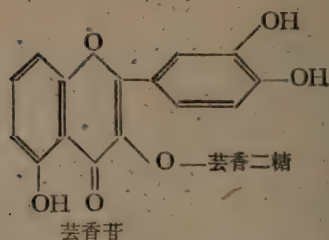
美槲皮色素（一种脱氢黄素酮糖苷的非糖部分）与青芙蓉色素（一种花青素糖苷的非糖部分）结构极其相似。在植物体内，脱氢黄素酮糖苷与花青素糖苷的相互转变可能是经由酶的作用而发生，在实验室中可借用化学药品（镁及酸）的处理而使其由甲型转变为乙型。

例如，美槲皮色素可用镁及盐酸处理而还原为青芙蓉色素（产量少，只达20%）。

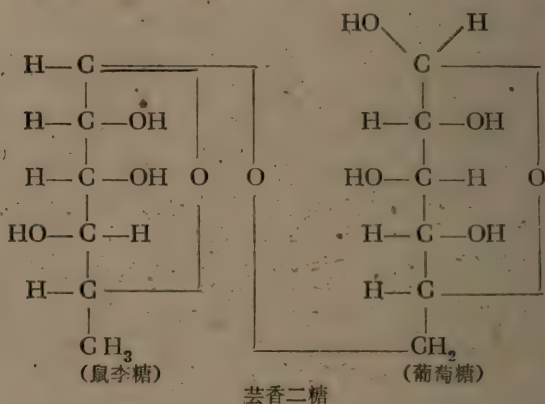


在檸檬、柑橘、芸香、槐花中存在着具有維生素 P 功用的桔皮苷、聖草苷和芸香苷都是脫氫黃素酮糖苷，这三种化合物的結構式如下：





芸香二糖是葡萄糖与鼠李糖结合所成的二糖，其结构式如下：



芸香二糖在上面三种化合物中的联结方式为葡萄糖部分的第一碳位上的羟基与脱氢黄酮酮相结合。

## 、花青素糖苷类

、许多植物果实和花中的蓝色与红色色素为花青素糖苷。它与脱氢黄酮酮糖苷很相近似。

花青素糖苷的含糖部分多为葡萄糖或半乳糖（亦有鼠李糖）残基。其非糖部分则为花青素。从植物体中分离花青素时，多半得到它们的氯化物，因此又名之为花青盐。

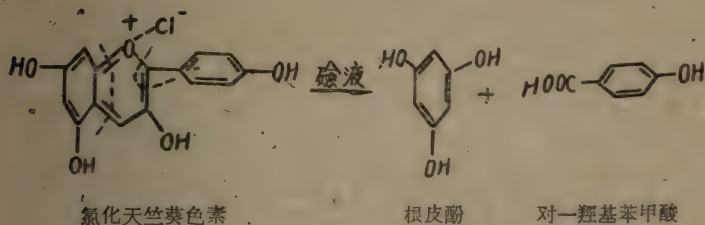
花青素与脱氢黄酮酮醇的衍生物相似，只是其中不含羰基 ( $>C=O$ )，而含鲜基。



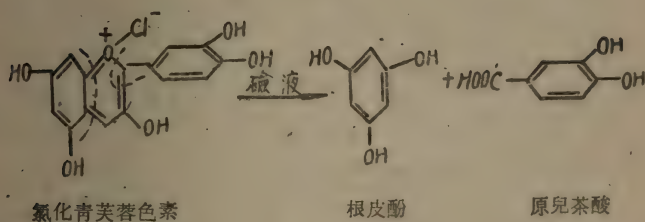
由 28 种花青素糖苷中只得到数种不同的花青素。同一花青素可与不同的糖以及在不同的位置与糖相化合。

已知花青素的結構及它在硷液(10%氫氧化鋇)中分解情况,分述于下:

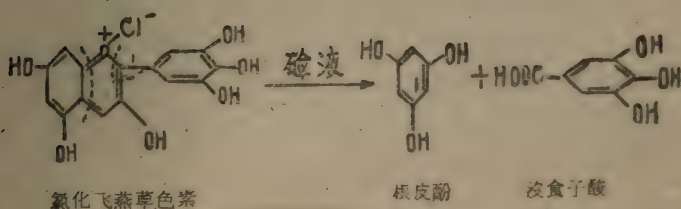
### (一) 天竺葵色素 (洋繡球色素)



### (二) 青芙蓉色素

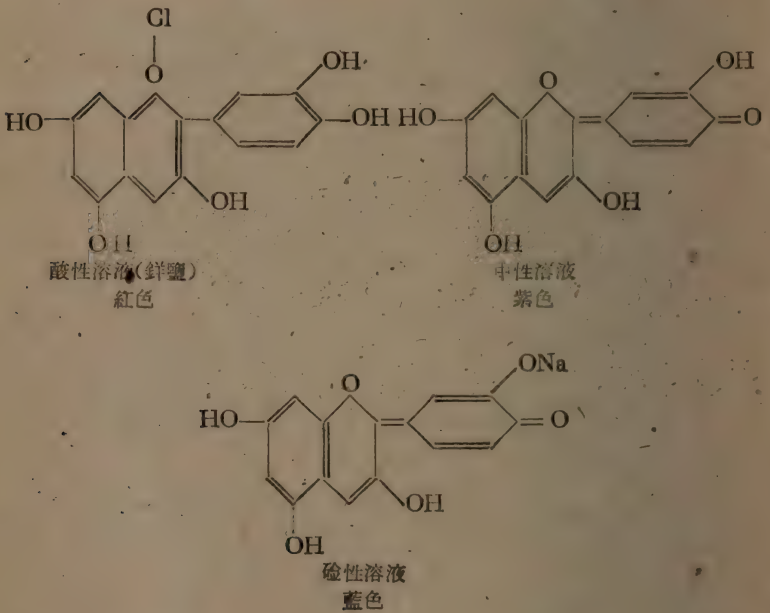


### (三) 飞燕草色素

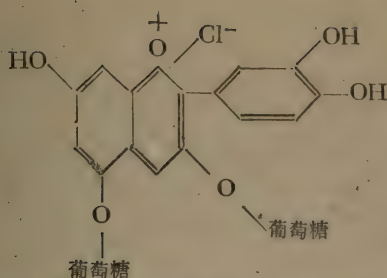


花青素的氯化物皆具有深淺不同的紅色，天竺葵色素為黃紅色，青芙蓉色素為紅色并帶紫彩，飛燕草色素為藍紅色。

花青素在不同 pH 的介質中所顯示的顏色亦異，在酸液中它們呈紅色，在中性溶液中為紫色，在鹼性溶液中為藍色。現以青芙蓉色素為例，將其在不同 pH 介質中，所呈現的顏色及結構分述如下：

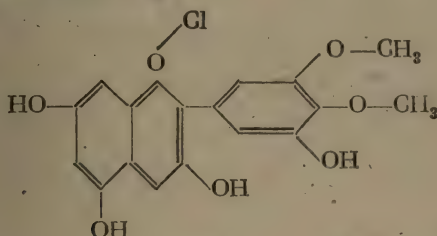


同一种色素在不同的花中可呈現不同的顏色，这是由于該色素在一种花中处于酸性，而在另一种花中处于中性或鹼性介質間的緣故。例如，紅色玫瑰（色素呈鉀鹽形式）与藍色矢車菊（色素呈鉀鹽或鈣鹽形式）的色素為相同的物質，即青芙蓉色素与兩分子葡萄糖相結合的糖苷。这种糖苷在植物界分布最廣，其結構式如下：



青芙蓉色素也是櫻桃、李等果实中色素物質的組成成分。葡萄果皮內的色素物質是飞燕草色素的衍生物，即紅葡萄素。

氯化紅葡萄素的結構式如下：



当紅葡萄素与 1 分子葡萄糖相結合时便形成紅葡萄糖苷，紅葡萄糖苷为許多紅葡萄品种的色素物質。

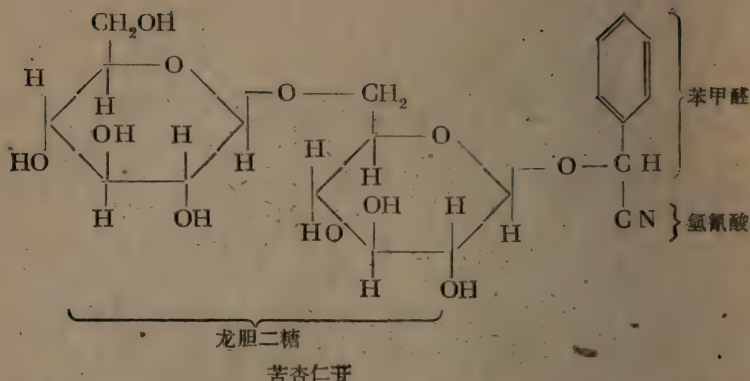
### 三、羟氰糖苷类

羟氰糖苷广布于植物中，特別是幼年植物体内。它們含氮，水解后得氢氰酸(HCN)，因此具毒性，牲畜往往因其所食的植物含有毒性糖苷如毒黍苷而遭致損失。

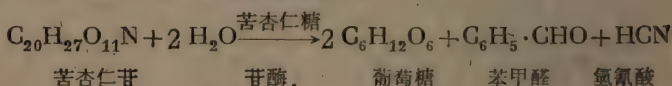
現列举二种羟氰糖苷如下：

#### (一) 苦杏仁苷 ( $C_{20}H_{27}O_{11}N$ )

这种糖苷含于許多薔薇科植物(如杏、苦扁桃、苹果、櫻桃、李、桃)的果核內及叶子內。尤以苦扁桃內含量最多。苦杏仁苷为龙胆二糖与氢氰酸殘基及苯甲醛殘基所組成。其非糖部借  $\beta$ -糖苷鍵与龙胆二糖相結合，結構式如下：

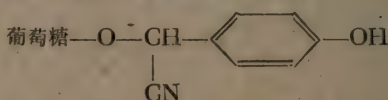


当苦杏仁苷进行酸水解，或受 $\beta$ -葡萄糖苷酶（由甜扁桃或苦扁桃制成的苦杏仁糖苷酶制剂中含有此酶）作用时，即行分解而得2分子葡萄糖、苯甲醛和氢氰酸。

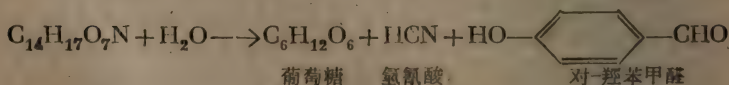


## (二) 毒黍苷( $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}$ )

这是类似苦杏仁苷的糖苷，存在于幼年玉蜀黍、蘆粟苗、高粱苗及芨芨（粮草）中，其结构式如下：



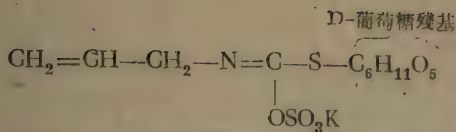
毒黍苷經水解后得葡萄糖、氢氰酸及对羟苯甲醛，其反应如下：



## 四、黑芥子苷鉀鹽

黑芥菜 (*Sinapis nigra*) 的种子含有一种特殊的糖苷名黑芥子苷鉀鹽。这种糖苷含有硫，其结构式如下：





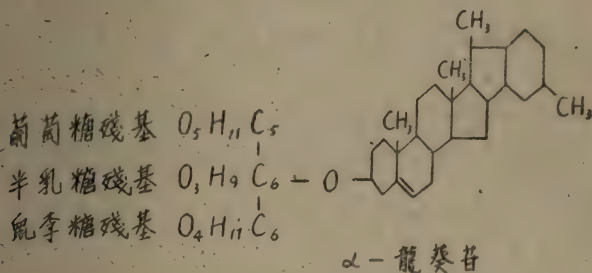
黑芥子苷鉀鹽為硫苷類的代表。在硫苷內，糖與非糖部的硫相連結。許多十字花科植物的種子內都含有硫苷，芥菜所特有的苦味及辛辣味，就是由它們所引起的。

## 五、龍葵苷（馬鈴薯礆）

這種糖苷含於馬鈴薯的莖、葉、塊莖及芽內，以馬鈴薯幼芽內含量最多，塊莖內含量極少，而且大半集中在塊莖的外層。

龍葵苷具有毒性，所以發芽的馬鈴薯塊莖不宜做食用。

龍葵苷是一類糖苷，它們的非糖部分均為菲的衍生物，而含糖部分則各有不同。例如， $\alpha$ -龍葵苷含有葡萄糖、半乳糖和鼠李糖三種糖分，其結構式如下：



此外，在植物界中還有一類分布甚廣的糖苷名皂角苷（皂素）以及用於醫藥上的毛地黃苷，它們的糖苷配基也都是菲的衍生物。

糖苷在植物體內的生理功能如下：

1. 糖苷是植物的營養料。當它分解時（例如種子發芽時，它便分解），它的含糖部分便可做為養料。
2. 糖苷往往有毒和具苦味，這樣可抵抗食草或食果實動物

的侵犯。

3. 糖苷有些具防腐的功能，当植物的种子、叶和树皮受伤时，可借此防止病菌的繁殖。

糖苷在植物体内有很大生理活力，但本身并不活躍，只有在植物代謝需要时，以及在使植物細胞不受伤害而把毒性物質变迟钝时才显示出来。

### 第三节 鞣 質

鞣質广泛地存在于植物界中，它易溶于水（某些可成膠体溶液），具有澀味，遇鉄鹽呈綠色或黑色，遇蛋白質溶液則与蛋白質結合而發生沉淀。

釀酒工業中如制啤酒时，应用酒花中的鞣質以除去糖化醪中大部分的蛋白質；鞣革工業利用鞣質使毛皮变为熟皮；紡織工業利用鞣質作染布的媒染剂；此外，它还用以制造墨水以及用于医学上。

許多食品如茶、可可、咖啡的滋味及食用价值也与鞣質的存在有关。

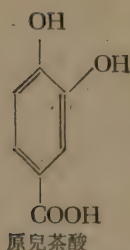
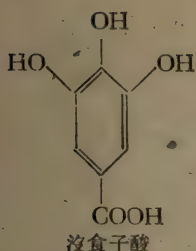
鞣質受氧化酶的作用易氧化成褐色及紅色的物質。例如，切开的苹果表面变褐或受机械損伤的茶叶表面变褐，都是由于鞣質受氧化而形成的。

鞣質可分为下列两大类：

第一类：为芳香羥基羧酸酯化合物，这类鞣質受到酸或鞣酸酯酶的作用时，即水解为其組成分。

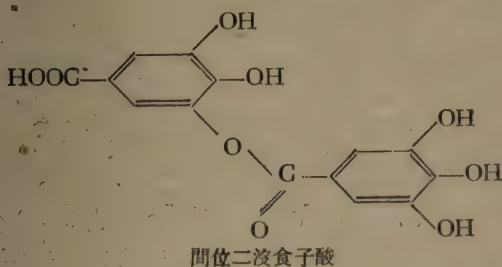
第二类：为縮合的鞣質。这类鞣質不具酯的性質，它們所含的各个核是以碳原子彼此相連接的。

第一类的鞣質大多是沒食子酸及原兒茶酸的衍生物，其最簡單的代表物是多縮酚酸类化合物，其他的是酚酸或二縮酚酸和葡萄糖的結合物。这些結合物或具有糖苷的特性，或具有酯的特性，或兼有兩者的特性。



多縮酚酸是这样形成的：由于沒食子酸及原兒茶酸都具有酚基与羧基故名酚羧酸。这些酚羧酸可以彼此相互作用而形成酯态的化合物即縮脂（或縮酚酸）。由 2 分子 酚羧酸彼此作用便形成二縮酯（或二縮酚酸）；由 3 分子 酚羧酸形成三縮酯（或三縮酚酸）；余以此类推形成各种多縮酚酸。

例：2 分子沒食子酸相互化合，便形成二縮酚酸。由于二者化合时是以位于羧基間位的羟基参加反应，所以名为間位二沒食子酸。

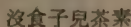


大部分可水解的第一类鞣質都含有沒食子酸和間位二沒食子酸。在这类鞣質內，它們与葡萄糖按酯型相結合。

中国鞣質（即含于我国的五倍子內的鞣質）是葡萄糖与沒食子酸或間位二沒食子酸所成的各种酯的混合物。其主要成分为間位二沒食子酸酯，其結構式如下：



作为这类鞣质的代表，它们的结构式如下：



葡萄鞣質中的主要成分是兒茶素。从發育阶段不同的葡萄果核制得的各种鞣質制剂，其兒茶素的含量極不相同。例如，根据杜尔米施杰 (C. В. Дурмишидзе) 的材料，在 7 月，从葡萄核制成的鞣質制剂中兒茶素含量为 70% 左右，而在 9 月制取的只有 20%。

兒茶素含量的这种变化，說明它具有显著的生理活性。



青茶叶的鞣質中含有 12% 左右的游离沒食子酸，78% 左右的兒茶素沒食子酯及一些游离的兒茶素。

兒茶素沒食子酯是由兒茶素的羟基（标以星号的羟基）与沒食子酸作用而形成的酯即兒茶素沒食子酸酯（沒食子兒茶素也同样能与沒食子酸形成沒食子兒茶素沒食子酸酯）。

兒茶素及其沒食子酸酯很易被氧化酶氧化，在氧化时便發生縮合現象，結果形成分子量較高的鞣質。这种鞣質是由若干个彼此相結合的兒茶素或兒茶素沒食子酸酯分子所組成。以鮮茶叶制紅茶时，便發生氧化縮合的过程。

#### 第四节 生 物 硷

生物硷是一类硷性的含氮有机化合物，其硷性一般是由于含氮杂环的存在而引起的。生物硷主要存在于植物体内。虽然它分布于整个植物界，但是在各科中的分布并不均衡，如罂粟科、荳科、毛茛科等含生物硷很多，而且总是数种共存。薔薇科則不含生物硷。

植物体中并没有特殊化的生物硷組織，它是存在于植物的各个部分，例如：金雞納树中的生物硷主要存在于树皮中；烏头中的生物硷主要存在于根部；古柯树中的生物硷主要存在于叶中。生物硷的含量及各种生物硷混合的成分，随着植物成長的阶段不同而發生变化。

生物硷是有机酸，它能与酸化合而形成鹽。在植物体内生物硷常以苹果酸鹽、酒石酸鹽、檸檬酸鹽、琥珀酸鹽、草酸鹽以及硫酸鹽、磷酸鹽、硫氰酸鹽等状态存在。此外在某些植物中还以它特有的酸与生物硷形成鹽，如烏头酸（烏头）、喹啉酸（喹啉树）、罂粟酸（罂粟）等。

生物硷大多为結晶物質并具有一定熔点。許多具有光学活性，且为左旋性。难溶于水，可溶于乙醚、氯仿。有苦味，有些具毒性。具生理活性，对动物体有强烈的作用。

生物硷类的結構是極其多样的，按照其基本碳氮骨干来分类，可划分为下列几类：

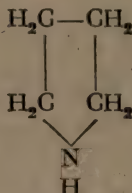
### 一、吡啶的衍生物(吡啶类生物硷)



N

吡啶

### 二、四氢化吡咯的衍生物(四氢化吡咯类生物硷)



四氢化吡咯

烟硷是烟草內所含的主要生物硷之一。它的分子內含有吡啶及四氢化吡咯两种氮杂环的結構，但通常是把它列入吡啶型生物硷类中。

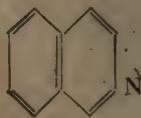
烟硷为無色油狀液体，是極毒的物質，能作用于神經系統。烟硷中毒时是經呼吸停止而致死。

农業上常利用烟草工業廢物中取得的烟硷来杀灭农業害虫。

### 三、喹啉及異喹啉的衍生物(喹啉及異喹啉类生物硷)



喹啉



異喹啉

。鷄納礆（含于金鷄納樹皮內）是喹啉類生物礆的極重要代表，它在醫藥上是治療瘧疾的特效藥。

嗎啡礆是異喹啉型生物礆的代表。它含于鴉片內，在醫藥上常利用它做鎮定劑、止痛劑及麻醉劑。

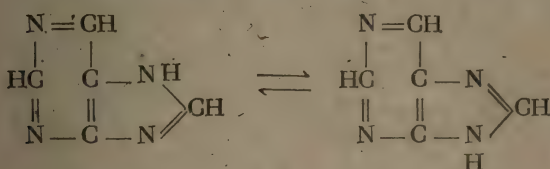
#### 四、吲哚的衍生物（吲哚類生物礆）



吲哚

麦角生物礆（麦角是生長在黑麦种粒內一種麦角菌的越冬型，其內含有生物礆）是屬於吲哚型生物礆一類，具毒性。在糧食加工上，剔除受麦角菌感染的谷粒是一種最重要的工作。

#### 五、嘧啶的衍生物（嘧啶類生物礆）

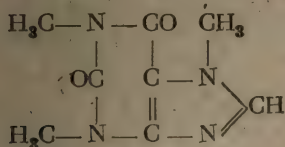


甲式

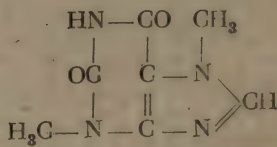
嘧啶

乙式

咖啡礆（含于咖啡及茶內）、可可礆（含于可可內）都是甲基化的嘧啶衍生物。



咖啡礆



可可礆

咖啡礆有刺激及增強心臟活動的作用。

生物硷在植物的新陳代謝上起着一定的作用。這可由下列的一些事實來說明，

1. 利用真空滲透法將氨基酸溶液注入植物體內，可加速生物硷的合成。例如，將脯氨酸注入烟草植株內時，會加速其烟硷合成的速度。

2. 麦角生物硷內含有多肽。

由 1 和 2 兩項事實，可說明蛋白質和氨基酸的代謝與生物硷的形成有着密切關係。

3. 經試驗確定，烟草種子內不含烟硷，當種子發芽後，烟硷才開始形成。另一方面，當烟草種子成熟時，以及當種子內貯存蛋白質時，烟硷的含量便又逐漸減少。這說明生物硷是含氮化合物在植物體內轉化的一種形式。

4. 生物硷在植物的生活過程中能為酶作用而形成其他物質，故它在新陳代謝上是一種活動的物質。

5. 由實驗證明，在一種菊科植物內所含的生物硷呈兩種形式存在，一種為還原型，氮原子為三價；另一種為氧化型，氮原子為五價，並與氧相結合 ( $\equiv N=O$ )。二者的比例隨着植物的發育及生長而改變。氧化型的生物硷並能將抗坏血酸、對-苯二酚等氧化。這說明生物硷可能參與植物體內的氧化-還原過程。

## 第五節 植物生長刺激素

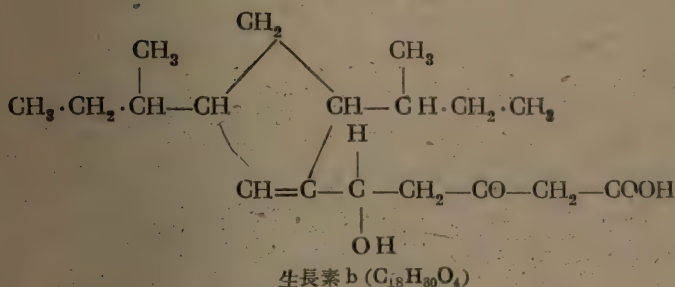
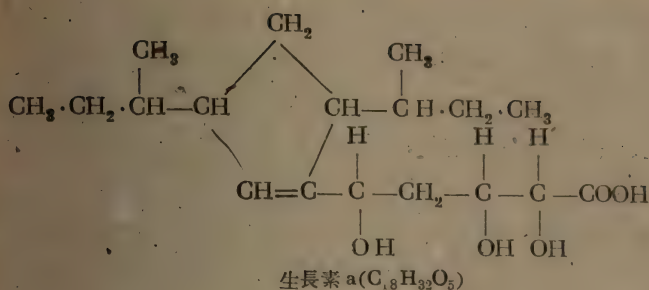
植物生長刺激素是指幾種能刺激植物生長的化合物。在高等植物中，這些化合物是在生長得最迅速的組織（鞘尖、頂芽、幼葉、根尖）中形成的。

植物生長刺激素有下列幾種：

### 一、生長素 a 及生長素 b

它們是高分子一鹽基羧酸，具有疏水性，溶于醚及苯內。結構式如下：



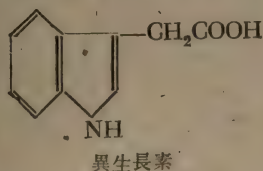


生長素 b 為生長素 a 的  $\beta$ -酮酸。生長素 a 經脫水作用後即產生生長素 b。生長素 a 和生長素 b 能加速細胞的伸長和生長。

## 二、異生長素

植物體內除生長素外，尚有一種物質也能促進植物細胞的生長。由於它的化學本質與生長素不同，故稱為異生長素。

異生長素是  $\beta$ -吲哚乙酸，它的結構如下：



各種微生物如酵母、霉菌及細菌也能形成異生長素。

在農業上常用異生長素來加速各種植物的插條生根和加速根的生長；在植物嫁接時使用這種生長素可大大增加嫁接條的成

活率。生長素在濃度極低時便能發生作用：例如，用 1:10000~1:100000 濃度的異生長素溶液處理插條時，便可加速插條生根。

在植物界中，植物生長刺激素大都與蛋白質結合，可能為植物代謝酶的輔基。使用植物生長素時，濃度不可過高；過高，則會使植物中毒。

能促進植物生長的化合物有好些種，其名稱及效能列如下表：

表 9-1 植物生長刺激素的相對效能

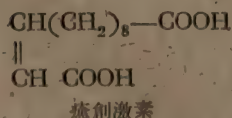
名 稱	用燕麥生長試驗
植物生長素 a	100
植物生長素 b	100
$\beta$ -吲哚乙酸	50.
$\beta$ -吲哚丁酸	4
$\beta$ -吲哚丙酸	0.05

除上述植物生長刺激素外，癒創刺激素及成花刺激素亦列入植物生長刺激素內。

### 三、癒創刺激素

植物組織受傷後，在創傷部位即結疤癒合，這是由於植物細胞發生分裂作用的緣故。這種分裂作用受兩種刺激素調節，一為生長素，另一為癒創刺激素。

癒創刺激素的化學本質為含 12 個碳原子及 1 個雙鍵的二羧酸，名癒創酸。



### 四、成花刺激素

雖然實驗室內尚未能從植物組織浸提液中，提出引起花形成

的活性物質，但已有很多實驗記錄顯示植物在某一特殊季節中，能產生可以促進開花的激素物質。

植物生長刺激素在植物發育方面的調節作用，知道得還很不够，有待於進一步研究。

## 第十章 新陳代謝通論

### 第一節 新陳代謝在有机体内所起的作用

任何生物体时时都处于新陳代謝状态，所謂新陳代謝就是新物質与旧物質在生物体内的交換作用。由环境进入生物体内，并在体内被同化的物質是新的一面；体内原来含有，并在体内被異化的物質是旧的一面。通过新陳代謝作用，新物質的一部分变成生物体内組成成分，此即同化过程（对于綠色植物來說这些进入的物質就是二氧化碳、水和無机鹽类）；旧物質的一部分則被代替而脫离生物体，此即異化过程。新旧物質在生物体内的交換，也就是生物体与其环境之間的物質交換。

新陳代謝所含的兩個过程——同化过程与異化过程——是相互联系而彼此不能分开的。同化过程是異化过程的准备，沒有同化过程就沒有異化过程；異化过程也不是單純的破坏，在复杂有机化合物分解为較簡單物質的同时，尚把所含的潛能釋放出来，供給同化过程用。因此異化过程是同化过程的必要条件，沒有異化过程，就不能有同化过程。所以說創造与破坏、不断地革新与变化，乃是生命过程的内容。

在綠色植物中，新陳代謝是由营养过程（光合作用、氮素同化作用、矿質营养）、呼吸作用与物質轉化所組成。所有这些过程都是相互依賴和彼此联系的。

恩格斯很早就指出：“生命是蛋白質物体底存在方式，这个存在方式底根本契机是在于与其周圍的外部自然界不断的新陳代謝，而且这种新陳代謝如果停止，这个存在方式也就随之停止，結果便是蛋白質底解体。”<sup>①</sup>

① 恩格斯 辯証法与自然科学 人民出版社，1953 第194頁



## 第二节 新陳代謝与外界环境的关系

每种生物都具有特異的新陳代謝方式，此特異的方式是根据其生存的环境条件而决定，同时也随其生存的环境条件而改变。外界环境对于植物的新陳代謝的影响較为显著，植物体内蛋白質、脂肪、糖、糖苷、生物硷及維生素等含量都与外界环境条件有关，若环境条件改变，这些成分的含量也發生变化。除含量受影响外，各种成分的質地也会發生变化；例如，同一种植物的蛋白質，其氨基酸成分随环境条件不同而有显著差異；同一种植物的油脂，其不飽和脂肪酸的含量随外界条件改变而發生变化等。这說明当改变植物的生存条件时，植物的代謝方式便会發生变化，从而使植物体化学成分有所改变。这种改变主要与植物的酶体系發生相应的变动有着極密切的联系。新陳代謝改变的結果，植物体便获得新的性狀和特征。如果長期地受着外界环境条件改变的影响，那么这些新获得的性狀和特征便能在植物的發育过程中逐漸巩固起来，并遺傳給后代。因此，由于外界环境的影响会形成新陳代謝的新类型，产生新的植物品种。米邱林生物学的特点，就是認為环境条件的改变是代謝方式改变的原因，代謝方式的改变又是生物本性改变的原因。当我们掌握了植物的新陳代謝与其生活环境間联系的規律后，便能控制它們的代謝，使它們向着我們所希望的方向迅速改变。

环境条件虽然可以改变生物的代謝方式，但在改变的过程中，生物的遺傳保守性仍有其積極的限制作用。例如，生長在南方溫热地帶的果树，虽可逐漸向北移植，使其代謝方式改变，而成为可以耐寒的品种，但移植的范围却有一限度，不能随意地使之适应寒冷环境。

生物在新陳代謝过程中，除受环境影响外，它对于环境也有一定程度的影响。例如，植物进行光合作用时，从空气中吸收二氧化碳，由体内放出氧气，这样就使环境中气体的成分有所改

变，空气变得新鲜更适宜于动物和人的生存。

### 第三节 新陈代谢在有机体内的协调性

生物体内新陈代谢的各个生物化学反应是协调地进行着的。这许多错综复杂的过程能密切的联系和相互制约是生物学研究的主要问题之一，并且自从有了这门科学以来，唯物主义与唯心主义便围绕这个问题开展了激烈的斗争。

唯心主义者认为生物新陈代谢的规律性是由于一种特殊的非物质的力量——生命力——存在的缘故。这种唯心说法便限制了人类认识自然界，限制了控制生物代谢过程来为人类服务的可能性。

唯物主义者认为生命现象是可知的。自从有机化合物用人工方法合成之后，便给活力论者以严正的打击，其后脂肪、糖、维生素等，都可用人工方法合成以及目前将近完成的蛋白质的合成，更有力地证明了生命现象不可知论是大大的错误。

生命现象受生物本身特殊的生物学规律的支配是确定的。我们正是要研究和掌握这种规律，从而能控制和利用这种规律去改造生物界，使之适合人类物质生活的需要。

### 第四节 新陈代谢过程的复杂性

生物体内各种物质的代谢过程互相联系着并且构成了一个统一体系。由于代谢物质不止一种，体内进行的代谢过程也不只一串，因此，各种物质的代谢过程互相交错，相当复杂。

如在某一代谢过程中，其中间产物能在生物体的某一组织内积存，则可设法从该组织内提取，并确定其分子构造及理化性质。既知这些物质的分子构造和理化性质，便能推测这一代谢物的代谢程序。

另一种情况是在代谢过程中，每一步的反应速率相等，其中间产物不能在生物体内积存时，则该代谢过程的步骤便不易

查明。

有时，在某代謝程序中有的反应进行迅速，有的反应进行緩慢，这样有可能將代謝程序弄錯。例如，在  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \cdots \rightarrow X$  的代謝程序中， $B \rightarrow C$  的反应特別迅速， $C \rightarrow D$  反应特別緩慢，則 A 經 B 变为 C 后，大量存在体内。由于 D 产量少，X 产量也必然少，而 C 却积存較多量，因此 C 就有可能被誤認為是 A 的最后产物。

由于代謝过程的相互交錯，以及代謝过程中各个反应的速度相等或快慢悬殊，因而这都是研究物質代謝时常遇到的困难。

## 第五节 应用同位素研究新陈代謝

新陈代謝的諸过程虽然复杂，但由于酶学的发展，使酶与輔酶得以提純，以及同位素追踪方法的应用，許多有关物質代謝的問題，都能得到比較正确的解决。

同位素追踪法是将合同位素（标记原子）的物質引入生物体内，而后追踪該同位素的去向，并探寻其所变成的代謝产物。这是一种新的方法，在生物化学上的应用，还是最近二十来年的事，虽然時間很短，目前却被广泛的采用，而且正在蓬勃發展。

在进行同位素追踪实验以前，首先要合成帶有标记的化合物，例如含重氫 D 的脂肪酸、含  $N^{15}$  的氨基酸和含  $P^{32}$  的磷酸葡萄糖等。这些含有标记原子的化合物，其化学性質与普通的同一物質完全相同，故它們进入生物体之后，其代謝程序与普通的同一物質也完全相同。这样应用同位素研究生命上的各种現象，不致引起異常的生理情况。

帶有标记的化合物具有特殊的物理性質，如含重氫的脂肪酸，其比重較普通脂肪酸为大；含  $P^{32}$  的磷酸葡萄糖具有放射性。这种稳定性同位素原子量的不同（較重）或放射性同位素所放射的射綫，都有适当的仪器能够测定，故可用物理方法追踪它在正常生物体内的动向，并探寻它所变成的代謝产物。



应用同位素的追踪方法，已帮助阐明了许多代谢反应的机理、代谢反应的程序以及代谢中间产物的检定。在糖代谢方面，应用同位素进行研究的内容有：糖的无氧分解、二氧化碳的固定、三羧酸和二羧酸循环、氧化与磷酸化的连锁以及脂肪酸转变成糖等；在脂类代谢方面有：脂肪酸的氧化机理、脂肪酸的合成以及类固醇的代谢等；在蛋白质代谢方面有：氨基酸的代谢、蛋白质合成的机理、氮及二氧化碳在氨基酸与蛋白质合成上的意义等；此外，还有应用于核酸及无机盐代谢的研究。

用同位素做示踪物质来进行研究的主要优点是其灵敏度极高，可以测量极少量的物质，而许多元素或化合物在正常生物体内含量极微，用一般化学方法无法得出准确的结果。

表 10-1 生物化学研究中最常用的同位素

同位素	自然存在量 (原子%)	半衰期	射线及能量(MEV)
$^1\text{H}^3$	0.0156		
$^1\text{H}^3$		12.5 年	$\beta$ (0.0183)
$^{12}\text{C}^{13}$	1.1		
$^{12}\text{C}^{14}$		5576 年	$\beta$ (0.15)
$^{14}\text{N}^{15}$	0.365		
$^{16}\text{O}^{18}$	0.204		
$^{23}\text{Na}^{24}$		15.0 小时	$\beta$ (1.39), $\gamma$ (1.38, 2.75)
$^{31}\text{P}^{32}$		14.3 日	$\beta$ (1.70)
$^{32}\text{S}^{35}$		87.1 日	$\beta$ (0.167)
$^{35}\text{Cl}^{36}$		$4.4 \times 10^5$ 年	$\beta$
$^{37}\text{Cl}^{37}$	24.6		
$^{39}\text{K}^{42}$		12.4 小时	$\beta$ (25% - 2.04, 75% - 3.58), $\gamma$ (1.51)
$^{40}\text{Ca}^{45}$		152 日	$\beta$ (0.26)
$^{54}\text{Fe}^{55}$		~3 年	电子捕获
$^{54}\text{Fe}^{59}$		46.3 日	$\beta$ (50% - 0.255, 50% - 0.46), $\gamma$ (1.10, 1.30)
$^{57}\text{Co}^{60}$		5.3 年	$\beta$ (0.3), $\gamma$ (1.1, 1.3)
$^{131}\text{I}^{131}$		8.0 日	$\beta$ (14% - 0.250, 86% - 0.605), 微量 - 0.810; $\gamma$ (0.08 - 0.72)
$^{198}\text{Au}^{198}$		2.7 日	$\beta$ (0.97), $\gamma$ (0.44)



在微生物的新陳代謝方面，应用同位素（示踪原子）方法，帮助闡釋了酒精發酵和乳酸發酵的發酵机理以及蟻酸、醋酸、檸檬酸及草酸等的形成。

由于应用放射性鉀 ( $K^{42}$ ) 而闡明了酵母細胞和培养基之間鉀的交換；应用示踪磷而确定了磷的穿过細胞膜，受細胞內氮和碳的代謝来决定，以及很多物質必須在原生質表面經磷酸化作用后才能进入細胞內部。

由于应用示踪醋酸鈉 ( $C^{14}$  和  $C^{13}$ ) 研究真菌鏈孢霉 (*Neurospora*) 的麦角固醇代謝，因而說明了醋酸鹽是固醇的唯一前体。

应用示踪碳所获得的最重要成果，是發現異养生物的碳酸固定过程，以及这个过程在異养生物的有机酸合成中的重要意义，这是因許多实验都指出

表 10-2 数种微生物对以  $CO_2^*$  和  $NaHCO_3^*$  状态加入的碳酸的利用

微 生 物	基 質	發現碳的同位素的化合物
戊糖丙酸杆菌 ( <i>Propionibacterium pentosaceum</i> )	甘 油	琥 珀 酸 丙 酸
戊糖丙酸杆菌	葡 萄 糖	琥 珀 酸
大腸杆菌 ( <i>Escherichia coli</i> )	半 乳 糖	琥 珀 酸
大腸杆菌	丙 酮 酸	琥 珀 酸
大腸杆菌	丙 酮 酸	苹 果 酸
大腸杆菌	丙 酮 酸	天門冬氨酸
产吡嗪气杆菌 ( <i>Aerobacter indologenes</i> )	葡 萄 糖	琥 珀 酸 乳 酸 醋 酸
副蝕檸檬鏈球菌 ( <i>Streptococcus paracitrovorum</i> )	檸 檬 酸 鹽	琥 珀 酸
副蝕檸檬鏈球菌 ( <i>Streptococcus paracitrovorum</i> )	葡 萄 糖	琥 珀 酸 乳 酸
威氏梭狀芽孢杆菌 ( <i>Clostridium welchii</i> )	葡 萄 糖	醋 酸 乳 酸
丙酮丁醇菌 ( <i>Clostridium acetobutylicum</i> )	葡 萄 糖	乳 酸
普通变形杆菌 ( <i>Proteus vulgaris</i> )	葡 萄 糖	琥 珀 酸 乳 酸

了：碳酸参与了羧酸、醋酸、丙酮酸、乳酸、丙酸、草酰乙酸、琥珀酸、延胡索酸、苹果酸、丁酸、己酸、柠檬酸、 $\alpha$ -酮戊二酸等的形成。另一些实验证明：碳酸还参与了五种彼此无关的过程，即谷氨酸、天门冬氨酸、精氨酸的胍基、嘌呤和嘧啶的形成过程。

在表10—2中援引了微生物固定碳酸（示踪  $\text{CO}_2$ ）为有机酸的一些资料。表中所列化合物，其同位素碳都是在羧基的碳上。

此外，示踪化合物还应用于研究微生物合成氨基酸、蛋白质、核酸及其衍生物、维生素、抗生素、磷脂等过程。

应用同位素方法还能帮助阐明在微生物细胞内各种化合物（糖类、脂肪、氨基酸、蛋白质）或元素的转化、交换的途径和速度，以及微生物合成各种有机物质的途径和机理等。

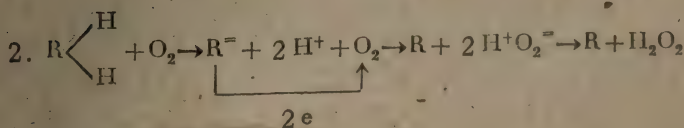
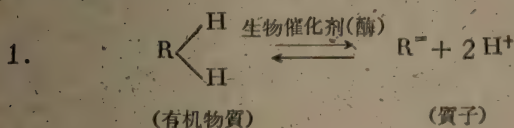
## 第十一章 呼吸与发酵

一切生物为了本身的生活过程，为了生長，都需要游离的能。有机体生活細胞所需要的能，可由两种不同的方法从有机物质中得到。一种是由氧化糖类及其他有机物质得到，这种方法需要空气中的氧，即需氧氧化——呼吸。呼吸过程不仅是能的最重要来源（如：1克分子的葡萄糖可以放出674大卡的能量），同时其中間产物又是形成其他化合物的来源。另一种是由發酵作用取得能，这种方法不需要氧，即無氧氧化（如：1克分子葡萄糖进行酒精發酵时产生24~28大卡能量）。

## 第一节 生物氧化的特点

生物体内的氧化是在活体细胞内进行，并且需要有酶及水参加作用。由于在进行的程序上与物质在体外氧化不同，故特称之为生物氧化。

生物氧化的全部过程，多半是脱氢和脱电子两种氧化方式配合进行。从有机物质脱离下的氢，被吸入的氧氧化成水。有机物的脱氢过程可由下式表示：

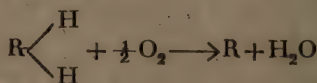


上式表示，在有机物质  $R \begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$  的水溶液中，若加入酶，会使

有机物质上的 2 个质子与该分子的其余部分渐渐松开。此时，如有氧化剂 ( $O_2$ ) 存在，则电子可能由  $R^{\cdot}$  离子转移至氧的分子上而生成氧离子  $O_2^{\cdot}$ ， $O_2^{\cdot}$  立刻与  $2H^+$  化合生成  $H_2O_2$ ，这样就便于于质子的解离与物质的氧化。

在某些情况下， $O_2$  分子可获得 4 个电子，并与 4 个质子相化合而生成水。 $4H^+ + O_2^{\cdot\cdot} \rightarrow 2H_2O$

此时，反应的方程式如下：



生物氧化是酶所促进的反应。生物体内含有多种能促进各种物质氧化的氧化-还原酶。有些酶(称为脱氢酶)能激动作用物分子上的氢，使其容易脱落；有些酶(称为氧化酶)能激动吸入体内的氧，使它容易与氢化合。此外，体内尚有多种称为呼吸传递体的物质，可以接受由作用物分子上脱落的氢，并逐步将氢传递与最后受氢体。所以生物氧化反应的全部过程包括：(1)作用物的脱氢作用；(2)呼吸传递体的递氢或递电子作用；(3)最后受氢体的接氢作用。在生物体内，氧是最重要的最后受氢体。

生物氧化是生物体新陈代谢的基本反应，没有生物氧化，生物体内的有机物质(糖、脂肪及蛋白质等)即无法进行代谢，无法构成自己的细胞和组织，也无法取得生活过程中所必需的能量。

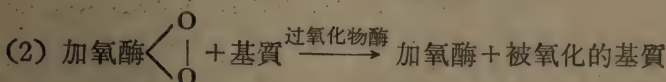
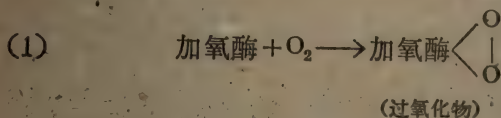
## 第二节 生物氧化的学说及其发展

生物体内代谢物如何在酶的作用下进行氧化？解释这个问题的近代生物氧化学说有氢激活说及氧激活说两种，现分述如下：

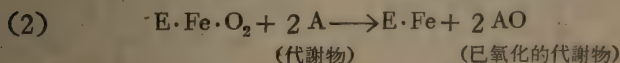
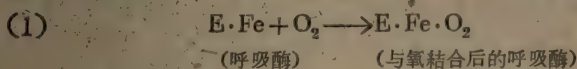


## 一、氧激活說

俄国生物化学家巴哈(A. H. Бак) (1897 年) 認為, 有机体吸入的分子氧須先被激活才能氧化代謝物。其激活的机理是: 氧先与易被氧化的物質——加氧酶——作用, 生成一种过氧化物 (此时, 氧的分子中仅有一个鍵断裂, 即由  $O=O$  形式变) 为  $-O-O-$ ), 此过氧化物在过氧化物酶的催化作用下, 即可氧化代謝物 (不易被氧化的基質)。这是氧激活学說的起源。反应式如下:



近代氧激活說的理論是德国人瓦博(O. Warburg)提出的。他在酵母中發現能激活氧的酶, 并称它为呼吸酶 (呼吸酶亦即巴哈氏所称的加氧酶)。呼吸酶的含鉄部分类似血紅素, 其激活氧的机理是: 分子状态的氧与呼吸酶中含鉄部分結合, 而后此結合物与代謝物 (基質) 作用, 將代謝物氧化。反应式如下:



目前我們已知这种呼吸酶就是細胞色素氧化酶。

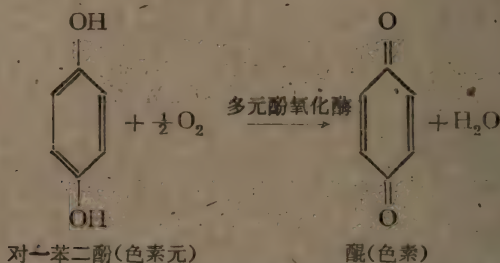
## 二、氫激活說

俄国生物化学家巴拉金 (B. H. Палладин) (1908 年) 認為, 在生物氧化中起主要催化剂作用的不是氧化酶, 而是还原酶 (即脫氫酶)。代謝物脫氫时, 若需氧做受氫体, 即是需氧氧化; 若不需氧, 而以其他物質接受代謝物分子上脫落的氫, 則为不需氧

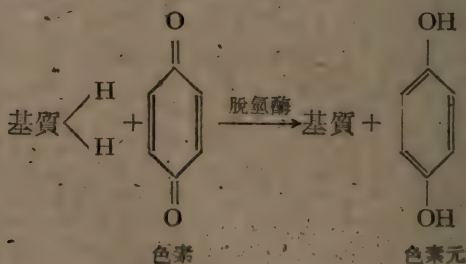
氧化。这两种氧化并無原則上的区别。

巴拉金氏研究了植物的呼吸作用后提出：在植物組織中，色素-色素元体系是氫傳遞体。色素元（無色）很易被氧化为色素（有色），而此色素又很容易还原为色素元（由組織中各种基質脫下的氫使之还原）。色素元与色素在植物的呼吸作用中起着重要的作用。

例如：在某些植物中对一苯二酚的作用与色素元相似，当空气中的氧与多元酚氧化酶存在时，对一苯二酚轉变为醌。



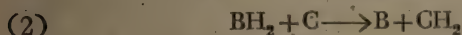
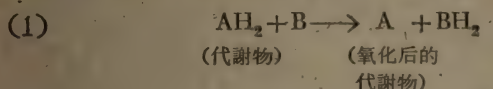
所生成的醌可以与某种基質上解离下的 2 个氫原子作用而重新变成对一苯三酚。



以后色素元又可重新再被氧化成色素。

巴拉金氏認為大气中的氧在植物呼吸上所起的作用是接受色素元的 2 个氫原子而化合成水，而不和被氧化的代謝物分子直接作用。有些物質被氧化后，其分子中氧含量增多，他認為这是由于加水脱氫反应的結果。即反应物先加合 1 分子水，然后再脫去 2 个氫，結果分子中氧含量增加。这增加的氧乃是来自于水。

生物体内各种代謝物 (糖、脂肪、蛋白質等) 是在脫氫酶作用下發生脫氫作用，即氫被激活而脫落。在脫氫作用时，除氧作为受氫体外，还需有遞氫体存在。反应式如下：



式中，B 和 C 都是受氫体，其中 B 还起着氫傳遞体的作用。

其后，德国人維蘭德 (H. Wieland) 証实和發展了巴拉金的学說。

在生物氧化过程中，氧的激活和氫的激活各有其重要性，它們是生物氧化反应鏈索中的两个重要环节。但有时，即使代謝物中的氫和分子氧均被激活，并不能进行生物氧化作用。而只有当傳遞体存在，將代謝物上脫落的氫傳遞給被激活的氧时，才能完成氧化反应。

虽然，在氫激活說中，提到遞氫体的作用，但不能和氧激活說統一起来，直到 1925 年凱林 (D. Keilin) 發現細胞色素酶系后，才对氧化学說提出了补充意見，証明細胞色素酶系是呼吸傳遞体，并且这类傳遞体必須有瓦博 (Warburg) 氏呼吸酶存在，才能將它由代謝物方面得来的氫傳交与分子氧以結合成水。这样，就將氧激活說与氫激活說統一起来。

天然的呼吸傳遞体不止一种，其中重要的都是酶或輔酶。它們的作用方式各異，有的在進行傳遞时本身接受氫，然后再將氫傳与其他物質，这类称为遞氫体。有的在進行傳遞时，本身接受电子 (由氫上脫下的电子  $H = H^+ + e$ )，然后再將电子傳与其他物質，这类称为电子傳遞体。

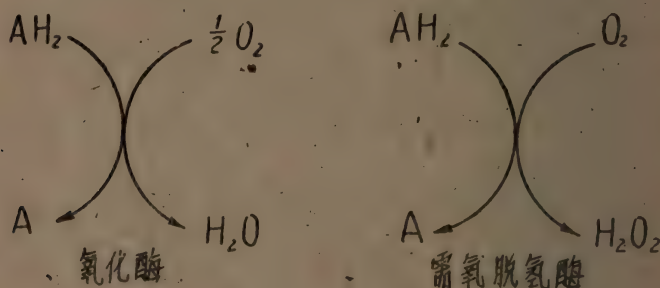
傳遞氫和傳遞电子在方式上虽不相同，但最后效果則一致。因为当电子被傳遞到分子氧上以后，帶电子的氧即吸引帶正电荷的  $H^+$  而互相結合，其結果仍是氫被傳遞至氧。呼吸傳遞体在进

行作用时，本身是往复地进行还原与氧化。由实验证明，细胞内同时存在着还原状态和氧化状态的呼吸传递体。

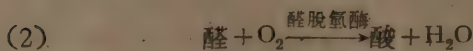
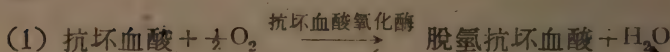
### 第三节 生物体内的氧化-还原体系

生物氧化的过程繁简不一，有的完全不需传递体，有的则需要一种或一种以上的传递体。根据体外试验的结果，生物体内的氧化-还原体系至少有下列四种类型：

第一种类型：这是最简单的一种，它不需要传递体，代谢物经氧化酶或需氧脱氢酶作用后，即可与分子氧发生反应，其反应可表示如下：



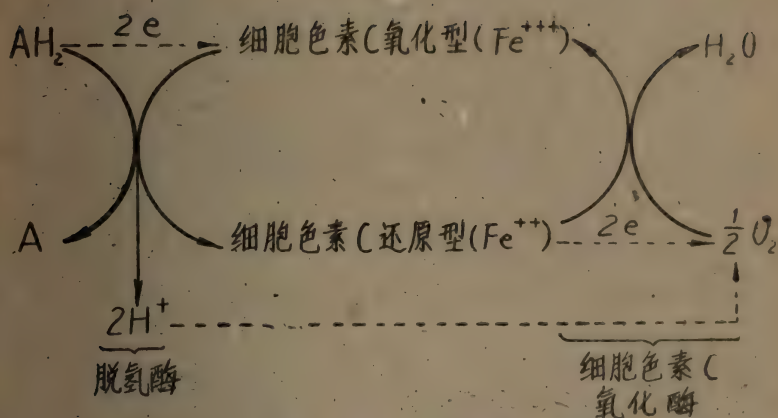
例：



第二种类型：此型仅需一个传递体（细胞色素）。

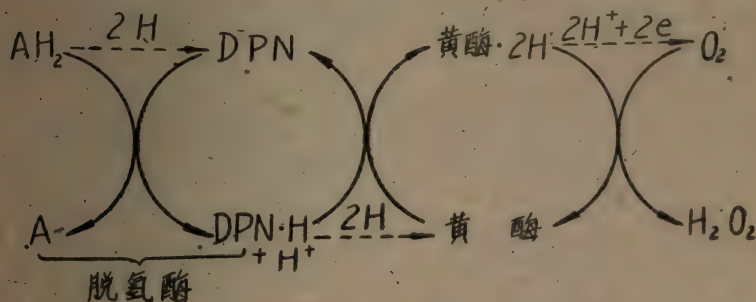
在此型中由  $AH_2$  脱出的氢失去电子而变为  $H^+$ ，氧化型细胞色素  $C(Fe^{+++})$  接受氢放出的电子而被还原成还原型细胞色素  $C(Fe^{++})$ ，后者经细胞色素  $C$  氧化酶作用，又被氧化成氧化型细胞色素  $C$ ，而将电子转交给分子氧使之激活 ( $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{--}$ ) 并与  $H^+$  结合成水。





例：酵母乳酸脱氢酶、琥珀酸脱氢酶、 $\alpha$ -磷酸甘油脱氢酶等对其基质的脱氢作用，即按照此型反应体系进行。

第三种类型：此型需两个传递体（DPN 或 TPN 及黄酶）。

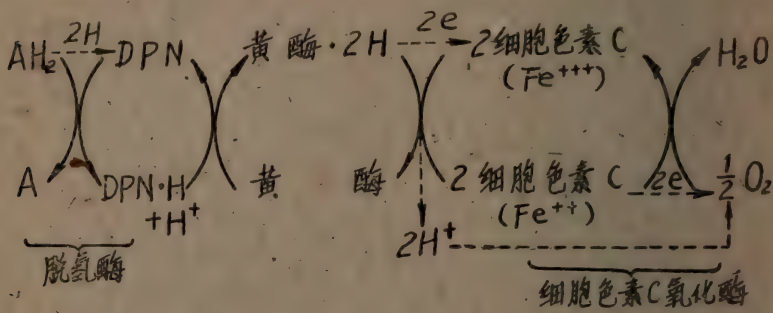


在此型中，还原型黄酶（黄酶·2H）可自动氧化，不需氧化酶的作用即可将氢传递给分子氧结合成过氧化氢。黄酶·2H的自动氧化是因为它的当量氧化-还原电位  $E_0$  比  $O_2$  的电位为低，容易失去氢和电子，故易使  $O_2$  还原。在生物体中，还原型黄酶被分子氧自动氧化的速度很小。

例：动物乳酸脱氢酶、 $\beta$ -羟丁酸、异柠檬酸、二磷酸甘油

醛、6-磷酸葡萄糖以及乙醇的脱氢都是按照此型反应体系进行的。

第四种类型：此型需三个传递体，即第三型上的两种加上细胞色素体系。



第四种类型可看做由第二、第三种类型合并而成。在第一步反应时需要激活氢，最后一步则需要激活氧。由于辅酶的氧化-还原电位比黄酶低，后者又比细胞色素 C 低，故它们的递氢次序不能颠倒。

例：磷酸甘油醛的氧化及6-磷酸葡萄糖的氧化都可按照此型反应体系进行。

表 11-1 生物化学上常见的氧化-还原体系的标准电势

体 系	温度(°C)	E <sub>0</sub> 伏 特	E <sub>0</sub> (pH 7), 伏 特
氢-氢离子	30	0	-0.420
碳酸离子-二氧化碳	30		-0.42
β-羧基丁酸离子-乙酰乙酸离子	38		-0.293
二磷酸吡啶核苷酸 (氧化型)	30		-0.282
核黄素 (氧化型)	30		-0.208
乳酸离子-丙酮酸离子	35		-0.180
苹果酸离子-草酰乙酸离子	38		-0.102
黄酶 (氧化型)	38		-0.060
亚铁细胞色素 b (还原型)	20		-0.040
绿脓菌蓝素 (氧化型)	30	+0.366	-0.032
琥珀酸离子-延胡索酸离子	?		0.00

續表 11-1

体	系	溫度(°C)	$E_0$ 伏 特	$E_0$ (pH 7), 伏 特
2-甲基-1,4-萘醌 (氧化型)		?	+0.422	
次甲基藍 (氧化型)		30		+0.011
肌紅蛋白-高铁肌紅蛋白		30		+0.046
抗坏血酸 (还原型)		30	+0.390	+0.058
四氧嘧啶 (氧化型)		30	+0.364	+0.062
血紅蛋白-高铁血紅蛋白		30		+0.139
亞鉄細胞色素 c (还原型)		30	+0.464	+0.26
过氧化氢-氧		25	+0.682	
氢醌-醌		25	+0.699	
亞鉄細胞色素 a (还原型)		20		+0.29
3,4-二羥基-L-苯丙氨酸 (还原型)		30	+0.80	+0.38
腎上腺素		30	+0.809	+0.38
亞鉄离子-高铁离子		25	+0.771	
水-氧		25		+0.815

#### 第四节 氧化-还原酶

在生物体内含有很多能催化氧化-还原反应的酶，根据它們作用的不同可以分类如下：

1. 氧化酶 能激动分子氧直接氧化代謝物，并且在它們作用下仅有分子氧能直接接受代謝物脫下的氢以生成水。例如：細胞色素氧化酶和抗坏血酸氧化酶。

2. 脫氢酶 能直接激动代謝物分子促使其脫氢。脫氢酶又分为兩类：

(1) 不需氧脫氢酶 这类酶所催化的反应不能用分子氧为代謝物的直接受氢体。例如：醇脫氢酶和乳酸脫氢酶。

(2) 需氧脫氢酶 这类酶所催化的反应，可用分子氧为代謝物的直接受氢体并生成过氧化氢，但亦可用其他适宜物質如甲烯藍等接受氢。例如：葡萄糖氧化酶和琥珀酸脫氢酶。

3. 呼吸傳遞体 这类酶能直接或間接接受由代謝物分子脫

落的氢或电子，再传给适宜的物質。呼吸傳遞体又分氢傳遞体及电子傳遞体两种。例如：輔酶 I、輔酶 II 和細胞色素。

4. 氢过氧化物酶：这类酶能促进过氧化氢氧化代謝物。例如，过氧化物酶和过氧化氢酶。

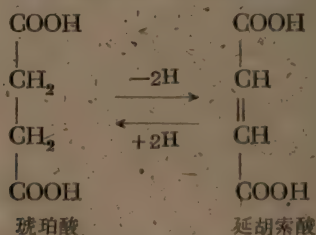
氧化-还原酶都是結合蛋白質（双成分酶），因而可根据構造把它們分为下列数种：

1. 吡啶核苷酸蛋白（簡称为吡啶蛋白），含有吡啶核苷酸衍生物为輔酶。
2. 黄素蛋白（簡称黄酶），含有核黄素衍生物为輔基。
3. 鉄卟啉蛋白（簡称鉄酶），含有鉄卟啉衍生物为輔基。
4. 銅蛋白（簡称銅酶），含有銅为輔基。

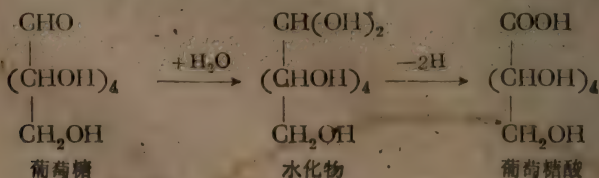
## 一、脫 氢 酶

此类酶所催化的脫氢作用都是經過脫  $H^+$  和脫电子，其作用方式有下列几种：

1. 直接脫氢 代謝物分子上脫落 2 个氢原子，为适宜的受氢体所接受。例如，琥珀酸氧化为延胡索酸。

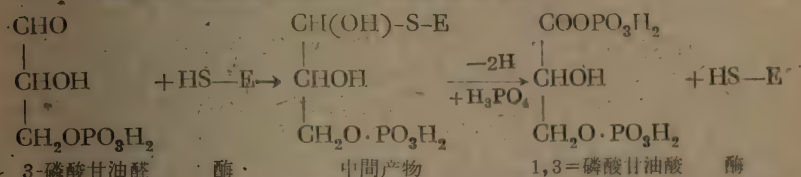


2. 加水脫氢 代謝物先与水加合成水化物，再脫去 2 个氢原子。例如，葡萄糖氧化成葡萄糖酸。

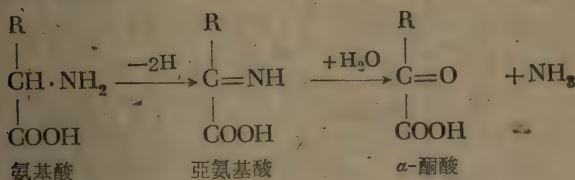




3. 脫氢磷酸解 代謝物先与酶的硫氢基加合，再脫去  $2H$ ，然后进行磷酸解作用，生成磷酸化的被氧化物質和原来的酶。例如，3-磷酸甘油醛氧化成1,3-磷酸甘油酸。



4. 脫氢水解 代謝物先脫氢再繼以自發的水解。例如，氨基酸氧化为 $\alpha$ -酮酸。



### (一) 不需氧脫氢酶类

这类酶的輔酶为輔酶 I 及輔酶 II。其作用特異性較严格，主要是催化醛基、醇基（第一醇、第二醇）及 $\alpha$ -氨基的氧化。硫氢基为其必要基。此类脫氢酶的种类很多，而輔酶却只有两种，亦即相同的輔酶与不同的酶蛋白可以組合成不同的脫氢酶。这說明脫氢酶的輔酶只是傳遞氢，与酶的特異性無关；同时也說明此类酶在構造上的区别，主要在于酶蛋白部分。

### (二) 需氧脫氢酶

这类酶的輔基为核黄素衍生物，計有兩種：一为核黄素磷酸酯(簡写为 FMN)，另一为腺嘌呤黄素二核苷酸(簡写为 FAD)。由于它們呈黄色，故称黄酶，亦称黄素蛋白。此类酶的必要基为硫氢基。

多种黄酶的輔基中，除核黄素衍生物外，尚含有重金屬，如鉍，鉄，銅，錳或鉄卟啉等。当此等金屬存在时，黄酶可將获得的氢离子傳与分子氧，电子傳与細胞色素体系，最后生成水。若失去此等金屬則仅能將获得的氢傳与分子氧。故金屬可能做为黄

# 酶与細胞色素間傳遞的桥梁。

表 11-2

不需氧脫氢酶类

酶	来 源	脫氢輔酶	催 化 反 应
醇脫氢酶	肝、酵母	DPN	乙醇 $\rightleftharpoons$ 乙醛, 維生素 A $\rightleftharpoons$ 視黃醛
$\alpha$ -磷酸甘油脫氢酶	肌肉	DPN	$\alpha$ -磷酸甘油 $\rightleftharpoons$ 磷酸二羥丙酮
$\beta$ -羥丁酸脫氢酶	肝, 心	DPN	$\beta$ -羥丁酸 $\rightleftharpoons$ 乙酰乙酸
$\beta$ -羥酰輔酶 A 脫氢酶	牛肝	DPN	$\beta$ -羥酰輔酶 A $\rightleftharpoons$ $\beta$ -酮酰輔酶 A
苹果酸酶	肝	TPN	l-苹果酸 $\rightleftharpoons$ 丙酮酸 + $\text{CO}_2$
視黃醛还原酶	視網膜	DPN	視黃醛 $\rightarrow$ 維生素 A
甲酸脫氢酶	植物	DPN	甲酸 $\rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}$
葡萄糖脫氢酶	肝	DPN 或 TPN	$\beta, d$ 葡萄糖 $\rightleftharpoons d$ -葡萄糖酸
甜菜硷醛脫氢酶		DPN	甜菜硷醛 $\rightarrow$ 甜菜硷
谷氨酸脫氢酶	肝	DPN 或 TPN	谷氨酸 $\rightleftharpoons \alpha$ -酮戊二酸 + $\text{NH}_3$
6-磷酸葡萄糖脫氢酶	酵母	TPN	6-磷酸葡萄糖 $\rightleftharpoons$ 6-磷酸葡萄糖酸
6-磷酸葡萄糖酸脫氢酶	酵母	TPN	6-磷酸葡萄糖酸 $\rightleftharpoons$ 5-磷酸核酮糖 + $\text{CO}_2$
醛脫氢酶	肝, 酵母	DPN	醛 $\rightarrow$ 酸
$\alpha$ -酮戊二酸脫氢酶	心肌	DPN	$\alpha$ -酮戊二酸 $\rightarrow$ 琥珀酰輔酶 A + $\text{CO}_2$
丙酮酸脫氢酶	肌肉	DPN	丙酮酸 $\rightarrow$ 乙酰輔酶 A + $\text{CO}_2$
乳酸脫氢酶	肌肉, 酵母	DPN	l-乳酸 $\rightleftharpoons$ 丙酮酸
苹果酸脫氢酶	肌肉	DPN 或 TPN	l-苹果酸 $\rightleftharpoons$ 草酰乙酸
3-磷酸甘油醛脫氢酶	肌肉	DPN	3-磷酸甘油醛 + $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons$ 1,3-二磷酸甘油酸
異檸檬酸脫氢酶	心肌, 肝	TPN	異檸檬酸 $\rightleftharpoons$ 草酰琥珀酸 $\rightleftharpoons \alpha$ -酮戊二酸 + $\text{CO}_2$
胱氨酸还原酶		DPN + 2H	胱氨酸 $\rightarrow$ 半胱氨酸

表 11-3

需氧脫氢酶

酶	輔 基	催 化 反 应
d-氨基酸氧化酶(肝, 腎)	FAD	d-氨基酸 $\rightarrow \alpha$ 酮酸 + $\text{NH}_3$
l-氨基酸氧化酶(鼠肝)	FMN	l-氨基酸 $\rightarrow \alpha$ 酮酸 + $\text{NH}_3$
甘氨酸氧化酶(豬心)	FAD	甘氨酸 $\rightarrow$ 乙醛酸 + $\text{NH}_3$
d-天门冬氨酸氧化酶	FAD	d-天门冬氨酸 $\rightarrow$ 草酰乙酸 + $\text{NH}_3$

續表 11-3

酶	輔 基	催 化 反 应
醛脱氢酶(豬肝)	鉄卟啉, Mo, FAD =1:1:2	醛→酸(芳香族及脂肪族)
黄嘌呤氧化酶(鼠肝,乳)	Fe, Mo, FAD =4:1:1	(1) 次黄嘌呤→黄嘌呤→尿酸 (2) 醛→酸 (3) DEN·2H→DPN (4) 黄嘌呤→白嘌呤
丁酰辅酶 A 脱氢酶 (牛肝)	Cu, FAD =2:1	短鏈(C <sub>3</sub> ~C <sub>8</sub> )脂肪酰辅酶 A → $\alpha\beta$ 不饱和和脂肪酰辅酶 A
脂肪酰辅酶 A 脱氢酶 (豬肝)	Fe, FAD =1:3	長鏈(C <sub>4</sub> ~C <sub>16</sub> )脂肪酰辅酶 A → $\alpha\beta$ 不饱和和脂肪酰辅酶 A
琥珀酸脱氢酶(牛心)	Fe, FAD( $\gamma$ ) =2:1	琥珀酸→延胡索酸
胺氧化酶(肝,腎)	FAD	胺→醛+NH <sub>3</sub>
硝酸还原酶(細菌)	Mo, FAD	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> →NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
氢化酶(細菌)	FAD, Mn	H <sub>2</sub> →2[H]
葡萄糖氧化酶(青霉)	FAD	d 葡萄糖→d 葡萄糖酸
延胡索酸还原酶(酵母)	FAD	延胡索酸→琥珀酸

## 二、呼吸傳遞体

(一) 氢傳遞体——計有下列兩类:

1. 吡啶核苷酸——如輔酶 I、輔酶 II。
2. 黄素蛋白(黃酶)——如輔酶 I-細胞色素还原酶。

表 11-4

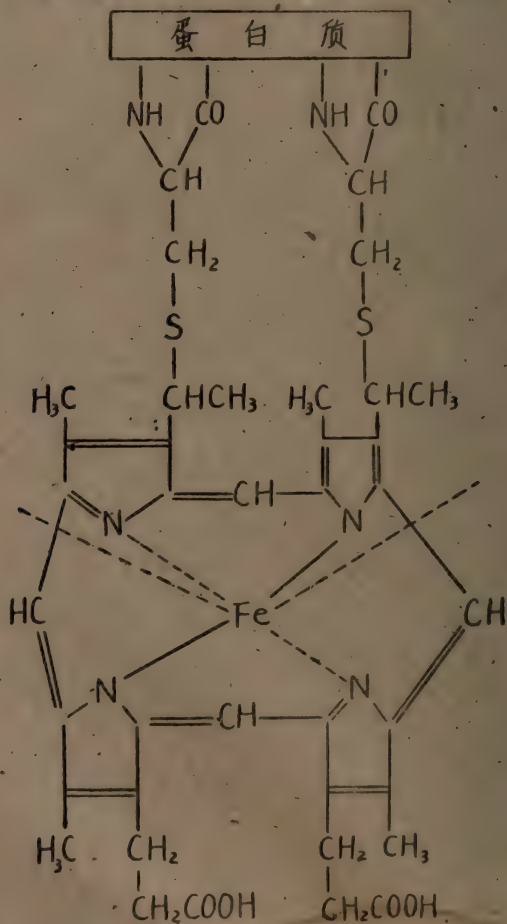
氢傳遞体

酶	輔 基	催 化 反 应
輔酶 I—細胞色素C还原酶	Fe <sup>2+</sup> , FAD( $\gamma$ )=4:1	輔酶 I·2H→輔酶 I
輔酶 II—細胞色素C还原酶	Fe, FMN	輔酶 II·2H→輔酶 II
瓦博(Warburg)氏旧黄酶 (酵母)	FMN	輔酶 II·2H→輔酶 II
心肌黄酶(兩种)	FAD	輔酶 II·2H→輔酶 II 輔酶 I·2H→輔酶 I

## (二) 电子傳遞体——鉄卟啉蛋白如細胞色素

細胞色素是一类含有鉄卟啉輔基的結合蛋白質 (近来認為細胞色素本身亦是酶); 有 a、b、c 三种。加上細胞色素氧化酶, 总称为細胞色素体系。

細胞色素体系是極重要的电子傳遞体, 它是黃酶与分子氧之間的桥梁。在生物氧化中, 細胞色素 a、b、c 等都可能参与反



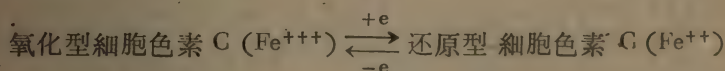
細胞色素 G



应，其間电子傳遞順序是  $b \rightarrow c \rightarrow a \rightarrow$  細胞色素氧化酶  $\rightarrow O_2$ ，在这个生物氧化鏈索中，細胞色素 C 与細胞色素氧化酶占最重要地位。

細胞色素 C 是一种可溶的色素，氧化型为黄色，还原型为紅色；較耐热，不易变性；含鉄 0.43%，分子量約 13,000，等电点  $pH=10.5 \sim 10.8$ ，其輔基与蛋白部分肽鏈中兩半胱氨酸相連。其結構式如 315 頁所列。

細胞色素 C 有氧化的与还原的兩種状态，在傳遞电子时可互相轉变如下。



在生物氧化反应中，細胞色素 C 可自三种来源接受电子：

- (1) 輔酶 I (或輔酶 II) —— 細胞色素还原酶。
- (2) 黃酶类需氧脫氫酶。
- (3) 琥珀酸脫氫酶。

还原型細胞色素 C 不能將电子直接傳与分子氧，必須經過細胞色素氧化酶才能被分子氧氧化。

### 三、氧化酶

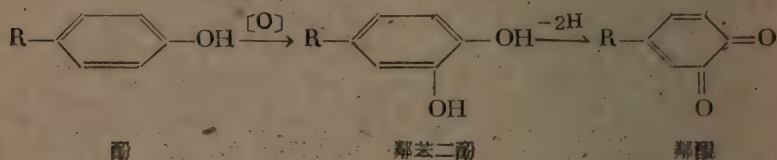
氧化酶为含銅或鉄的蛋白質，能激活分子氧，因而可促进分子氧对代謝物的直接氧化，但不能激活代謝物中的氢。在氧化酶催化的氧化作用中，只能以分子氧为受氢体，产生水。氧化酶有下列数种：

1. 細胞色素氧化酶 这种酶与瓦博 (O. Warburg) 氏自酵母中提出的呼吸酶为同一物質。它的作用是催化  $O_2$ ，氧化細胞色素 C，亦即由細胞色素 C 获取电子并將它傳与分子氧。 $\frac{1}{2}O_2$  获得 2 个电子后即与介質中的  $2H^+$  結合成水。至此，由代謝物分子脫落的氢被氧氧化成最后代謝产物——水。

細胞色素氧化酶亦含鉄卟啉輔基，它对呼吸作用有着重要意义，当失去活性（例如，氫氰酸和一氧化碳会与酶中所含的铁化合，而消除铁的催化活性，因此酶便失去它的催化活性）时，許多細胞內的呼吸作用便有 80~90% 被抑制。

2. 酪氨酸酶 此类酶 亦称 多酚氧化酶，广泛分布于真菌及高等植物中。

酪氨酸酶分子中含有銅，其作用的特異性不甚严格，可以促进多种單酚及多酚的氧化作用。單酚氧化时先在酚基的鄰位碳原子上氧化生成一个羟基，即生成鄰苯二酚，以后再繼續被氧化成鄰醌。其反应如下：

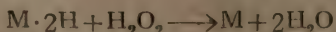


醌类物質常具有黄黑色，苹果及馬鈴薯等植物組織的切開面在空气中久置則逐漸变黑，即因其中含有鄰苯二酚及酪氨酸酶之故。

3. 抗坏血酸氧化酶 此酶能促进抗坏血酸 被分子 氧氧化成脫氢抗坏血酸。

#### 四、氫过氧化物酶（鉄卟啉蛋白—— 过氧化氢酶与过氧化物酶）

这类酶含有血紅素輔基，均可促进过氧化氢氧化适宜的物質（如酚及胺类），产生相应的氧化产物及水。其反应可用下式代表：



式中， $\text{M} \cdot 2\text{H}$  及  $\text{M}$  分別代表未被氧化及已被氧化的物質。

过氧化物酶及过氧化氢酶在作用上不同之处为：过氧化氢酶

可以促进过氧化氢分解，产生水及分子氧，而过氧化物酶则当可被氧化的物质不存在时，不能促进过氧化氢的分解。

过氧化氢酶的辅基为四个高铁血红素，不易被还原剂还原，亦不易自酶蛋白脱落。它在动植物中分布均广，可以分解组织中生物氧化反应所产生的过氧化氢，以免其积聚而伤害组织。

过氧化物酶的辅基为一个高铁血红素，此辅基容易脱落。此酶在植物及细菌中分布甚广，在动物中甚少。氰化钠、硫化氢、氟化钠等均可与此两种酶的铁卟啉辅基结合，以致酶丧失活性。

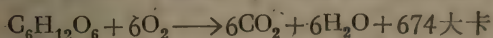
过氧化物酶与过氧化氢酶具有相同的辅基，但它们的催化功能则不相同，这是由于它们的酶蛋白性质不同之故。

## 第五节 需氧呼吸

### 一、呼吸作用在植物生活中的意义

呼吸作用是和生命紧密相关的一种过程，是植物获得能量的最主要方式。在呼吸过程中，不仅放出能以供植物体内各种合成反应和生长等需用，而且其中间产物又是形成其他化合物的原料。在植物体的每一个细胞内，时时都进行着呼吸作用，一旦呼吸作用停止，也就意味着植物的死亡。

呼吸作用就是复杂的有机化合物，首先是糖类，在氧气参与下，氧化分解为最简单产物——二氧化碳及水——的过程。在氧化分解过程中，放出一定能量。呼吸过程总的反应式如下：

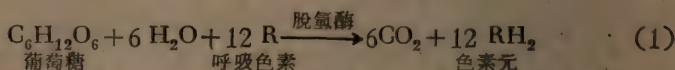


由上式看出，从空气中吸入的氧参加了这个氧化分解过程，而放出到周围大气中的二氧化碳是这过程的产物。在呼吸过程中，氧和二氧化碳的交换，是最明显和易被研究的外部特征。

关于呼吸过程中所起的变化究竟是怎样的呢？巴拉金氏认为在呼吸过程中，需有水参加作用并需有呼吸色素（植物细胞内多元酚的氧化状态）做为受氢体。他将呼吸过程分为两个阶段：

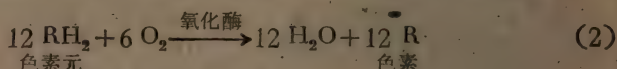


## 第一阶段:

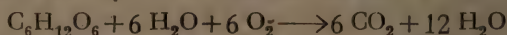


在呼吸过程的开始阶段，空气中的氧并没有参加在内，糖分子中所有的碳能氧化为二氧化碳，是依靠糖分子本身及水分子所具有的氧来进行的，这说明呼吸时所放出的二氧化碳与游离氧的供给无关。

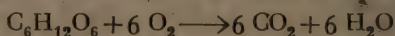
第二阶段：在酶的作用下，色素元的氢被氧化为水，同时重新产生脱氢的呼吸色素，这色素又可继续做为氢的接受体，并且能依靠水来促进一批又一批的糖分子或糖的分解产物氧化。



合并上面 (1) 及 (2) 两个方程式，即得：



从上面方程式的两端各减去  $6\text{H}_2\text{O}$ ，就可以得到普通的呼吸方程式：



呼吸作用是氧化-还原过程的复杂综合，在这些过程中，各种不同物质，借助于各种不同的氧化-还原系统而发生转变。

## 二、在呼吸过程中能的转变和利用

植物在生活过程中所需的全部能量，都是靠呼吸作用供给的。呼吸作用与燃烧不同，其氧化的化学能是逐次释放出来，以供植物体利用，其剩余无用的能，才以热能形式放出。

植物体内各种各样的合成代谢都需要氧化能，而所需能量又必须从分解代谢中获得，那么这种能量的来源究竟是以什么样形式呈现的呢？

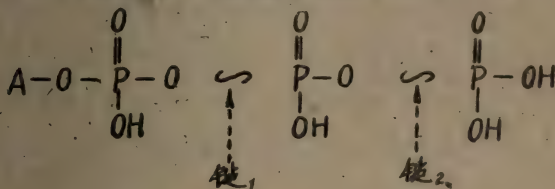
根据最近几年的研究，知道积累能量的最重要方式，是形成含有高能磷酸键的化合物。现将数种含高能磷酸键的化合物及磷酸酯键的潜能，列表如下：



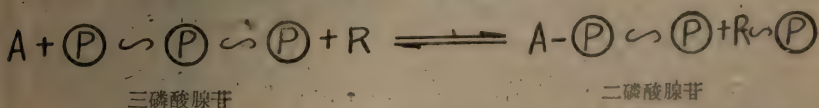
表 11-5

化 合 物	磷酸酯鍵的潛能(卡)
二磷酸腺苷(鍵 1)*	11,500
三磷酸腺苷(鍵 1 与 鍵 2)*	各 11,500
烯醇型磷酸丙酮酸	16,000
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{O} \sim \text{P} \end{array}$	
乙酰磷酸酯	16,000
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O} \sim \text{P} \end{array}$	
1,3-二磷酸甘油酸	16,000
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{P} \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{C}=\text{O} \sim \text{P} \end{array}$	

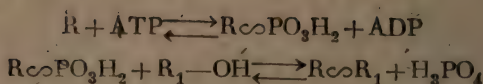
\* 設以字母 A 表示腺苷，則三磷酸腺苷的結構可表示如下：



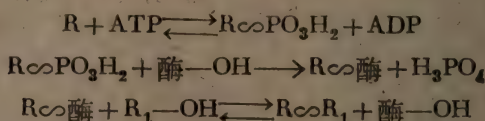
表中各化合物以三磷酸腺苷最为重要，它在生活組織的能量交換中，占着中心地位。它之所以重要，是由于它分子末端的磷酸根，在某些酶的作用下，可以連同高能鍵的能量轉移到其他物質上，而自己則相应地轉變成二磷酸腺苷。



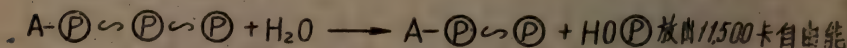
这样作用的結果，增加了基質分子中的自由能，因而原来在热力学上不可能的反应，現在变为可能并能自动地完成。



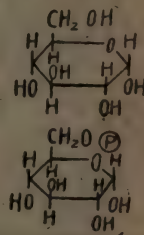
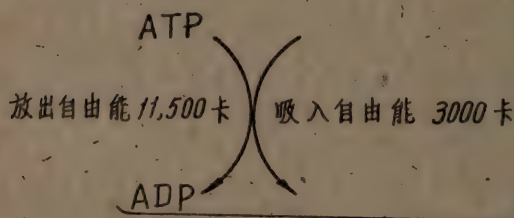
有时，酶与磷酸根接受体先形成复合物，而后再按上式进行反应，即：



如果 ATP 在三磷酸腺苷酶影响下被催化水解，则生成 ADP 和无机磷酸，这样，自由能便不能保留而是以热能形式放出了，反应式如下：



在大多数情形下，ATP 的磷酸根转移到接受体上时，都有一部分自由能用不完，这剩余的能便以热能形式放出。由于反应两端的能不相等，所以反应是单向进行。例如：葡萄糖在 ATP 存在时，由己糖磷酸化酶催化，而生成葡萄糖-6-磷酸酯的过程便可表明此点。



总计损失自由能 8,500 卡（以热能形式放出）

若反应进行时，其自由能量变化很少，则反应将呈可逆性状态。ATP 在生活组织中的含量不多，在它被消耗后，会再补充生成，其生成方式如下：

在分解代谢过程中，多不断地产生新高能磷酸键，例如在己糖异化过程中，2-磷酸甘油酸受烯醇化酶作用，脱水而生成磷酸烯醇式丙酮酸，同时就有一个高能键形成，如右式。

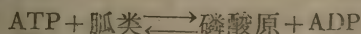
高能鍵的形成，是由于分子內部能量的重新分配，使自由能向磷酸根附近集中的緣故。新生高能鍵的能量約为 16,000 卡，比 ADP 形成 ATP 所需的

11,500 卡要高一些，于是磷酸根連同新高能鍵便能轉移到 ADP 分子上来重新構成 ATP。

当基質脫氢时，也往往会形成高能鍵。例如，磷酸甘油醛受磷酸甘油醛脫氢酶作用，生成磷酸甘油酸时，便产生一个高能鍵。

新生的高能鍵不能直接用于各种吸能反应，必須經過 ADP  $\rightarrow$  ATP 体系的轉移介接才能發生效力。

在生物体内 ATP 可以和胍基衍生物起反应形成磷酸原，这样就把高能鍵貯藏起来，当需要时，随时可以將高能鍵轉到 ADP 上成为 ATP 以补充消耗。



从 ATP 中轉移来的高能鍵能被生物組織多方面的利用，如：直接做为化学能用于化学合成；轉变为机械能以完成机械功；使器官在高滲压陡度下完成滲透功以进行营养物質的吸收等。

现将自由能的生物来源，截获与貯蓄，轉移与轉变，利用与丧失等各个环节間的关系图示如下：

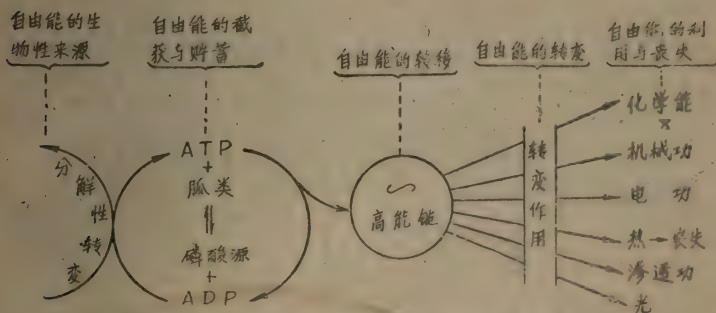


圖 11-1 生物性能量供应变化圖解

### 三、呼吸系数(呼吸商)

植物呼吸时消耗的物質主要是糖，特别是葡萄糖。从下面所引用的呼吸方程式：



可以看出，植物吸收的氧和所放出的二氧化碳的体积相等。呼吸时二氧化碳和氧的比例  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  称为呼吸系数。在最标准的情况下呼吸系数等于1。

呼吸系数有时会小于1或大于1。前一种情况是：当糖被氧化时，除生成二氧化碳及水外，还有氧化較不彻底的化合物，如有草酸  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  及酒石酸  $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$  等有机酸的形成。由于有机酸比糖类含氧較多，因此一部分的氧便留下而使  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  的比值小于1，果实成熟时，便消耗大量的氧来形成有机酸以便于积蓄。

后一种情况是，由于氧气不足，植物进行了缺氧呼吸，因此， $\text{CO}_2/\text{O}_2$  的比值便大于1，在某些种子發芽的最初几个阶段，由于  $\text{O}_2$  未能充分透过这些种子的緻密种皮，因而呼吸系数便高，在这些种子中除了發生有氧呼吸外，还發生酒精發酵过程。这种过程只有在胚根穿破种皮之后才停止。

当呼吸的原始物質不是糖，而是其他物質时，呼吸系数与1的距离便很大。

例：

(1) 以富于氢的脂肪和蛋白質为原始物質时，呼吸系数就將降至0.7~0.8。

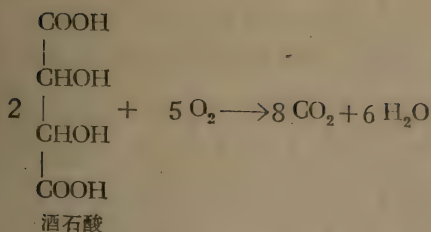


蓖麻油

$$\text{R.Q.} = \frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2} = \frac{114}{157} = 0.73$$

(2) 当含氧比糖类多的物質氧化时，呼吸系数就大于1。





$$R \cdot Q = \frac{8}{5} = 1.6$$

从呼吸系数的大小可以了解呼吸基質与氧化过程的关系，以及呼吸性質的改变对呼吸系数的影响。故呼吸系数可以做为呼吸作用生理指标之一。

#### 四、植物进行呼吸作用时所發生的一些現象

植物进行呼吸时需要消耗己糖，因此在呼吸过程中会使植物

表 11-6 馬鈴薯在不同溫度下貯藏四个半月内的重量損失  
(佔馬鈴薯原重的%)

貯 藏 溫 度	損 失 量		
(°C)	水分	干物質	總額
0	3.86	0.43	4.29
2.5	6.22	0.88	7.10
5.0	7.82	2.06	9.88
13.0	10.05	6.85	16.90

表 11-7 正在發芽的籽粒重量損失

籽 粒	籽粒的干重 (克)	幼苗的干重 (克)	重 量 的 損 失 (佔籽粒原重的%)
46 粒小麦	1.665	0.712	57
1 粒玉米	0.529	0.290	45
40 粒豌豆	2.237	1.076	52

体的干重減輕，这点在植物性产品的保藏方面有着重要意义，像蔬菜、水果在貯藏期間，其干物質損耗便相当大。

正在發芽的种子，由于呼吸作用旺盛，因此籽粒內干物質的損耗非常显著。

植物呼吸时將其周圍空气中的氧吸入，放出二氧化碳，于是氧气减少，二氧化碳增多，使空气組成分發生改变。在粮仓的谷粒堆中，可以看到这种显著的变化，特別在谷粒間隙中二氧化碳的含量可能达到 13%（通常空气中的二氧化碳含量为 0.03%），而氧气含量則几乎近于零。

植物呼吸时有水分和热量放出。呼吸强度愈大，放出的热量也就愈多。正在發芽的小麦粒在發芽期中放出的热量如下：

表 11-8

正在發芽的小麦粒	所放出的热能(25°C、大卡/1公斤麦粒)
發芽后第二天	363
發芽后第三天	540
發芽后第四天	2,938
發芽后第五天	3,216
發芽后第六天	4,841

由于籽粒發芽时呼吸强度大，所以麦芽厂在發麦芽时，常要翻动麦粒，并通入冷空气来降低麦芽堆內的溫度，使它能正常生長。

## 五、外界条件对呼吸强度的影响

各种植物性产品以及植物組織的呼吸强度差異極大，植物的叶、多汁的果实和蔬菜的呼吸作用比較强，而干燥种子的呼吸作用則非常弱。

表 11-9

名 称	呼吸强度(CO <sub>2</sub> 毫升数/1克干物質、24小时)
干燥的小麦粒	0.1~0.02
馬鈴薯塊莖	0.12
番茄果实	5~25
苹 果	4.8~11.4
烟 叶	65

植物的呼吸强度常受外界环境条件的影响而发生变化，現分述如下：

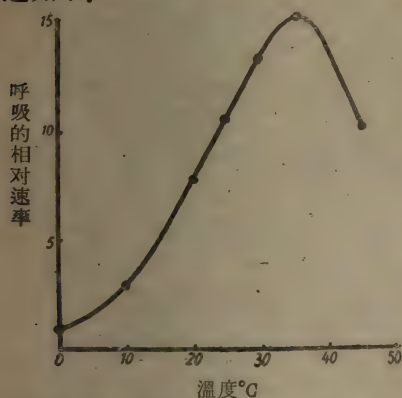


圖 11-2 溫度对于發芽的豌豆幼苗呼吸速率的影响

(1) 溫度 溫度对于呼吸作用的影响非常显著，溫度增高，呼吸强度加大。一般在0°C时，植物的呼吸作用进行的很緩慢，以后随着溫度的增高而逐漸加强，而其最高点是在30~40°C之間，如超过45°C則呼吸受阻，并且强度急剧下降，这是由于植物原生質与酶都不耐高溫的緣故。

(2) 含水量 植物組織

含水量对于呼吸作用的影响要看个别植物以及植物器官的特性而定。一般植物的根、叶、果、枝等必需含有大量的水分，才能保持其生命。种子的情况有些不同，它可以在風干状态下保存。在風干状态(含水11~12%)时，其呼吸作用極为微弱，可是当种子受潮，含水量超过15%时，則呼吸作用驟然增强，其所以增强的原因是：种子含水量在15%左右以內时，这些水是呈結合状态，与普通的水不同。它牢固地結合在种子本身膠体微粒上面，

沒有能力起溶剂作用，也沒有能力完成生物化学反应所必需的媒質作用。当含水量增高到 15% 以上，种子內即有游离水出現，这样就会大大加强酶的活性，使呼吸强度增加。故 15% 的含水量常称为临界含水量。

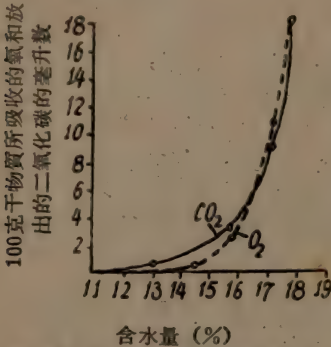


圖 11-3 黍种子的呼吸强度与含水量的关系

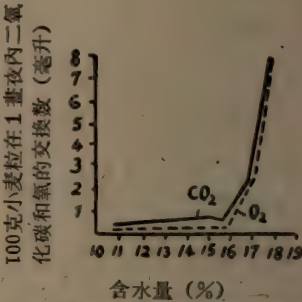


圖 11-4 小麦粒的呼吸强度与含水量的关系

关于湿度与溫度对谷粒呼吸强度的綜合影响如下圖所示：

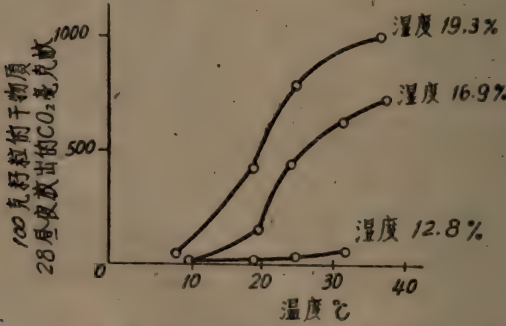


圖 11-5 湿度与溫度对黑麦粒呼吸强度的綜合影响

从圖中看出，溫度高达 30℃，对于保存干籽粒来說并没有什么特別的危險；但对于湿润和潮湿的籽粒来說，則会大大地加强它們的呼吸强度。

(3) 环境中的气体成分 除上述溫度和水分外，空气中二



氧化碳和氧的含量，对于植物的呼吸强度也有很大影响，而且空气成分的变动还会影响植物呼吸的性质。当大气中氧的浓度与植物组织呼吸所需浓度差别很大时，植物便进行缺氧呼吸（分子内呼吸）。

二氧化碳是呼吸作用的产物，若环境中的二氧化碳增高，植物呼吸作用会随二氧化碳浓度的增加而逐渐减弱。

表 11-10                      大气中二氧化碳浓度的增加对发芽的  
芥菜种子的有氧呼吸的影响

CO <sub>2</sub> 浓度 (%)	0	10	20	30	40	80
40小时后释放的CO <sub>2</sub> (毫升)	173	158	96	35	61	41
40小时后吸收的O <sub>2</sub> (毫升)	191	185	122	104	97	90
呼吸系数	0.87	0.85	0.73	0.72	0.63	0.45

从表中看出，当二氧化碳浓度增加时，呼吸系数随着发生变化，这说明二氧化碳的浓度增加不但影响呼吸强度，也影响到呼吸过程。

二氧化碳对呼吸作用的影响在果蔬贮藏上有很重要意义。四川南充果农将广柑贮藏于密闭的土窖中，贮藏期限可达四、五个月之久，这主要是借果实自己在呼吸时放出的二氧化碳来提高窖中二氧化碳的浓度。

在果实贮藏期间，如能控制适当的气体比例、温度与湿度来降低其呼吸过程，而又不扰乱其正常代谢时，则可延长果实的贮藏期限。

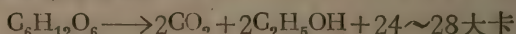
## 第六节    发酵和植物的缺氧呼吸 (分子内呼吸)

发酵是指在活细胞的影响下或由活细胞分离出来的酶的影响

下；对有机物（主要是糖）的分解作用。發酵作用的許多类型是在沒有氧气参与的情况下进行的，例如，酒精、乳酸、酪酸、丙酮丁醇發酵等。其过程总是包括着氧化-还原反应，但却不会使有机物完全氧化。

高等植物除了利用空气中的氧气进行呼吸外，也能暂时在缺氧环境中进行無氧呼吸，而且在厚的組織內面深处的細胞中常常有这个过程存在。在絕大多数情况下，高等植物的無氧呼吸的化学历程与酒精發酵一样。不过，高等植物与酵母菌不同，它形成酒精的能力是極其有限的，当酒精發酵变成能量代謝的唯一形式时，就要引起高等植物組織很快的死亡。

酒精發酵的总方程式如下：



同样 1 克分子葡萄糖，在完全氧化时产生的能量（674 大卡）比缺氧呼吸所产生的能量（24~28 大卡）要大得多，所以高等植物在缺氧呼吸时所产生的能，不够維持那些依靠有氧呼吸而进行的生物化学过程。因此，在缺氧呼吸时，植物为了获得一定的能量，必須消耗比有氧呼吸时多得多的己糖。

苹果在氮气中呼吸（缺氧呼吸）与在空气中呼吸（氧气供給充分）时，消耗糖量的情况如下圖：

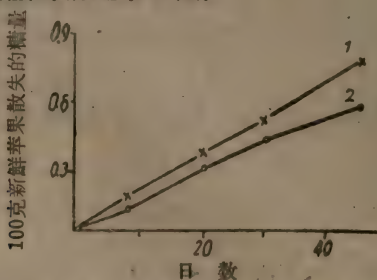


圖 11-6 苹果进行有氧呼吸和缺氧呼吸时有机物質的消耗量（变成  $CO_2$  和酒精）

1—在氮气中，2—在空气中

当空气中二氧化碳濃度增加或氧濃度減低时，植物呼吸的性

質便改变并过渡到缺氧呼吸类型。

表 11-11

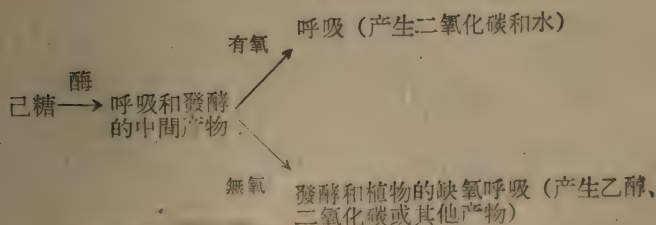
空气中氧的濃度对于呼吸系数的影响

植 物	空气中氧的含量(%)	$CO_2/O_2$
小麦的幼苗	20.8	0.98
	9.0	0.94
	5.0	0.93
	3.0	3.34
豌豆的幼苗	20.8	0.96
	10.2	1.04
	7.5	2.36

植物的某些組織如种子的胚、正在成熟的果实等，在正常情況下，除了进行有氧呼吸外，还进行缺氧呼吸。在植物进行缺氧呼吸时，除乙醇外还生成乙醛、醋酸与乳酸等物質。

## 第七节 呼吸与发酵（或植物的缺氧呼吸）之間的关系

高等植物在無氧环境中会进行缺氧呼吸，而缺氧呼吸的主要特点与酵母所引起的酒精發酵一样，因此在科学上很早就确定了酒精發酵与呼吸之間有着密切的关系。它們之間的关系可表示如下：



从上面圖解中可看出，糖經酶分解形成某些中間产物，是呼

吸与發酵的共同过程。其后，中間产物以不同方式进行不同变化，在無氧环境下它們形成酒精、二氧化碳或其他产物，在有氧环境下，則氧化为二氧化碳和水。

在巴拉金氏的呼吸学說中提到：呼吸的最初阶段与酒精發酵的初期是相同的。酒精發酵与呼吸不同之处，仅仅是葡萄糖分子中的氢，在最后阶段不是成为水的形式，而是以醇的形式排出，亦即酒精發酵的受氢体是乙醛而不是氧。所以巴拉金氏認為，在需氧呼吸与缺氧呼吸（發酵）之間并無原則上的区别。



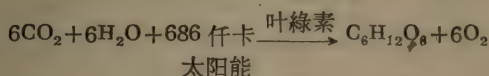
## 第十二章 糖类的代謝

### 第一节 植物有机体中糖类的合成

#### 一、光合作用

綠色植物在叶綠素参与下，利用太陽能使簡單的無机化合物二氧化碳和水，轉变成具有有机碳水化合物化合物的作用，謂之光合作用。

光合作用是地球上有机化合物形成的主要方式，其总方程式如下：



由以上方程式可見，光合作用的特征是吸收二氧化碳和放出等量的氧，并且在作用进行的同时尚吸收能量（生成1克分子己糖，所吸收的能量为686仟卡）。

光合作用过程中，所有的反应并不都需要光，它是光化学反应和暗反应的綜合过程，亦即包含了两个重要的步骤：

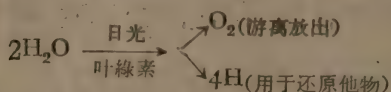
1. 光化学反应 必須在光下才能进行的化学反应，亦即因光而激發起来的化学变化。叶綠素在綠叶內便起着光敏化剂的作用。（光敏化剂——能吸收光能，并將所吸收的光能用来进行光化学反应的物质）。

2. 暗反应 在暗处或在光下进行的純粹化学反应。

就目前所知，水的受光分解的光化学反应，一定要有光才能进行；而二氧化碳的固定却是暗反应，即沒有光的参加，亦能进行。

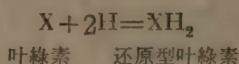
光合作用是一系列的氧化-还原反应。根据现有的实验材料，光合作用的进行情况如下：

在日光存在时，水受叶绿素的催化作用而分解，其中氧以游离状态放出，而氢则供还原之需。



植物进行二氧化碳同化作用时，其放出的氧分子，不是由二氧化碳中得来，而是来自水中。这个事实是在应用示踪氧原子——氧的同位素  $\text{O}^{18}$ ——进行追踪实验后而被证实的。

水受光分解产生的氢，为叶绿素接受而形成还原型的叶绿素。叶绿素的还原作用是在光中进行的，同时将吸收的太阳能转变为化学能。还原型叶绿素的氧化作用（即失去氢原子）是在暗中进行。叶绿素的氧化与还原作用可用下式表示：

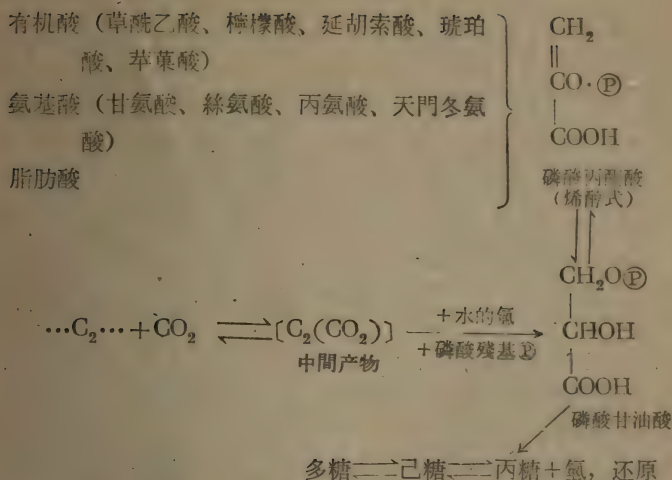


还原型叶绿素放出的氢，借辅酶 I 和辅酶 II 来传递到已被固定的二氧化碳分子上。

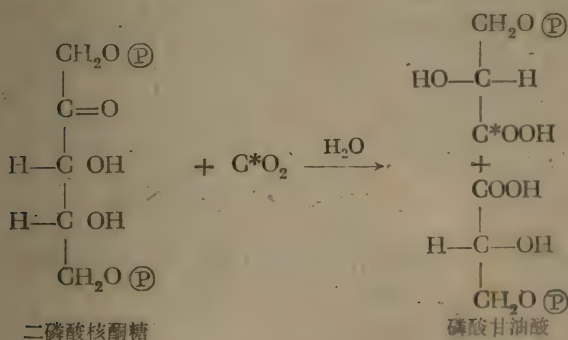
二氧化碳如何被固定？它通过那些中间产物来形成糖呢？

近年来，应用含有放射性碳原子  $\text{C}^{14}$  的二氧化碳作为碳的来源，研究光合作用时， $\text{C}^{14}$  在各种产物中的分布情形。从实验结果得知，光合作用的最初产物，主要为磷酸甘油酸。磷酸甘油酸是 3 个碳原子的化合物，因此二氧化碳必与 1 个含有 2 个碳原子的化合物结合，而生成磷酸甘油酸。这种含有 2 个碳原子的化合物通常用  $\text{C}_2$  表示，其性质尚未明白。

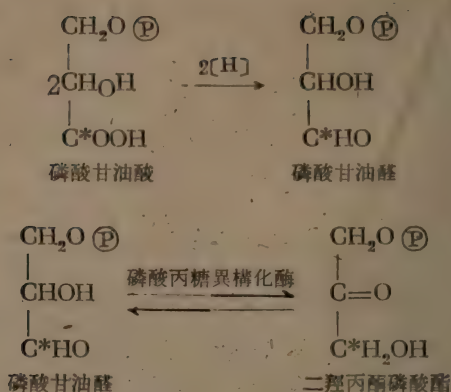
光合作用时，各种化学过程的次序，可用下面的图解来表示。



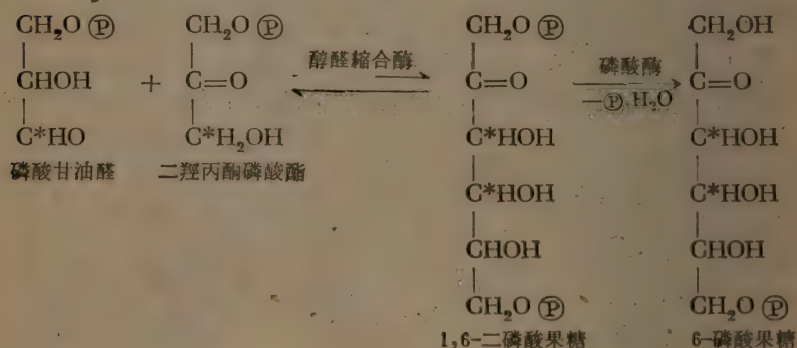
由于和二氧化碳相结合的  $\text{C}_2$  究竟是什么化合物，尚未得到解答，所以近年来卡尔温(M. Calvin)等便进一步研究这个问题。他们用放射性  $\text{C}^{14}$  进行研究，结果发现二氧化碳的接受体并不是  $\text{C}_2$  化合物，而可能是二磷酸核酮糖 ( $\text{C}_5$  化合物)。二磷酸核酮糖与二氧化碳结合后形成 2 分子的磷酸甘油酸。



2 个磷酸甘油酸被还原为磷酸甘油醛。磷酸甘油醛在酶作用下可转变为二羟丙酮磷酸酯。

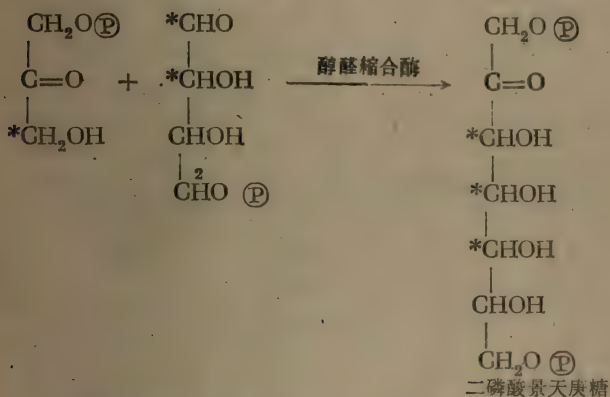
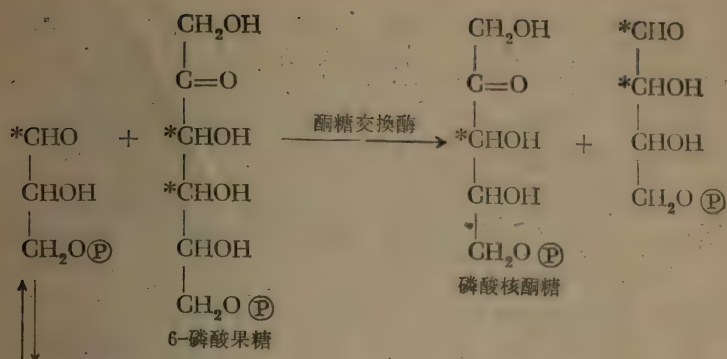


磷酸甘油醛与二羟丙酮磷酸酯在醇醛缩合酶的作用下，聚合成1,6-二磷酸果糖( $\text{C}_6$ )，后者借磷酸酶的作用转变成6-磷酸果糖。

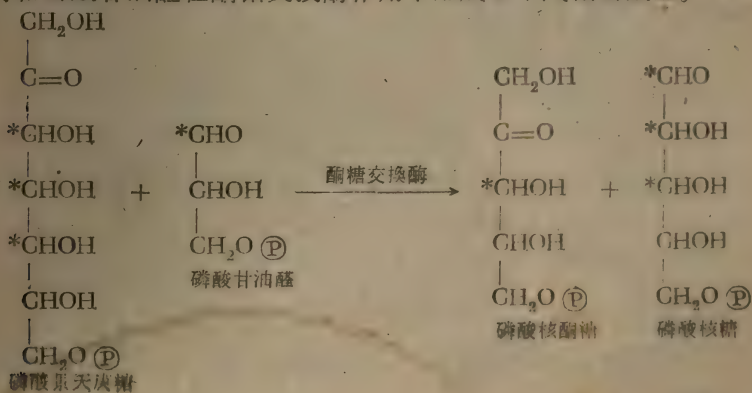


此磷酸果糖的一部分形成多糖，另一部分则借酮糖交换酶的作用，和另一个磷酸丙糖( $\text{C}_3$ )分子化合，形成1分子磷酸核酮糖( $\text{C}_5$ )，余下的 $\text{C}_4$ 部分和另一个 $\text{C}_3$ 分子又在醇醛缩合酶的作用下，形成二磷酸景天庚糖( $\text{C}_7$ )。





二磷酸景天庚糖在磷酸酶作用下，变成磷酸景天庚糖，后者再和磷酸甘油醛在酮糖交换酶作用下形成 2 个戊糖磷酸酯。



所形成的戊糖磷酸酯在磷酸戊糖化酶、ATP 存在下，进行磷酸化作用，而形成二磷酸核酮糖。这样便完成了这一过程。

按卡尔温的研究，由二磷酸核酮糖和二氧化碳生成磷酸甘油酸的过程具有循环性质，如下图所示：

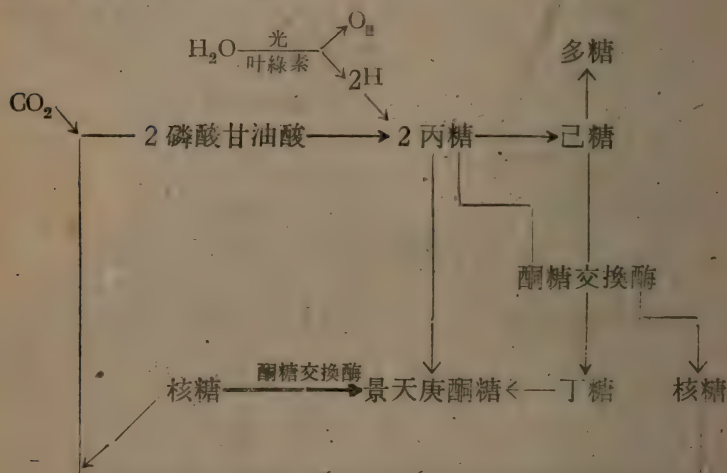


圖 12-1 光合作用的循环

## 二、蔗糖的形成

蔗糖在植物体内的形成是次级过程，它是由光合作用所形成的单糖，在酶催化下转变而成的。

关于植物体内蔗糖如何形成的问题，过去有不少人作过实验，但都未得到确实结果，直到从假单胞喜糖菌 (*Pseudomonas saccharophila* dondoroff) 中发现蔗糖磷酸化酶，得知它可以将蔗糖分解为果糖和葡萄糖-1 磷酸酯，并能将作用逆转而合成蔗糖后，这个问题始获得解决。

蔗糖形成的反应式如下：

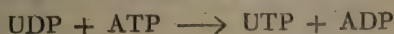


在高等植物体内尚未分离出蔗糖磷酸化酶，故蔗糖的合成是

否按上述方式进行尙屬疑問。

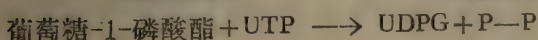
目前得知，高等植物可借葡萄糖苷基移換反应来合成蔗糖。

根据用  $C^{14}$  己糖滲入植物叶中以研究其动向，以及应用  $C^{14}O_2$  研究小球藻及向日葵叶子的光合作用等实验結果，布瑪 (Burma) 氏等認為蔗糖及蔗糖磷酸酯是由二磷酸葡萄糖尿嘧啶苷 (UDPG) 或葡萄糖-1-磷酸酯与果糖或果糖磷酸酯合成的。



二磷酸尿嘧啶苷

三磷酸尿嘧啶苷



焦磷酸

关于甜菜叶中蔗糖的形成，布瑪氏等建議用如下圖解来表示：

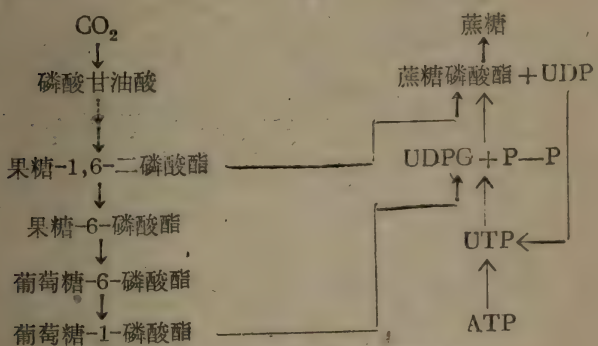
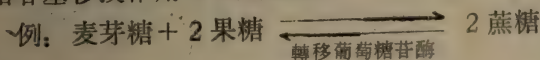


圖 12-2 植物体内蔗糖的形成

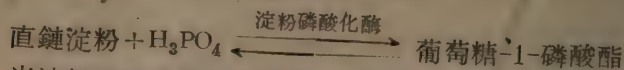
淀粉、糊精、麦芽糖含有 1,4- $\alpha$ -葡萄糖苷鍵，它們可經葡萄糖苷基移換作用而形成蔗糖。



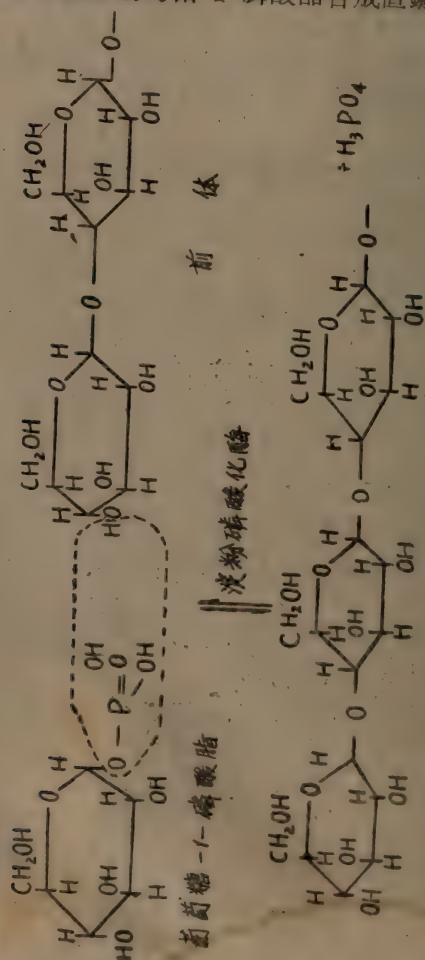
### 三、淀粉的形成

植物体内的淀粉和蔗糖一样，也是單糖（光合作用时形成）經酶催化而轉变成的，故它的形成也是次級过程。淀粉的形成途徑如下：

1. 植物体内含有淀粉磷酸化酶（需磷酸的转移葡萄糖苷酶），在无机磷酸盐存在下，它能使直链淀粉分解，产生葡萄糖-1-磷酸酯，同时，它又能将作用逆转而合成直链淀粉，其反应如下：



当淀粉磷酸化酶将葡萄糖-1-磷酸酯合成直链淀粉时，须有





一适当的前体（由葡萄糖組成的鏈，并具有游离的末端）存在，磷酸化酶把葡萄糖-1-磷酸酯加到前体上，以增加其鏈的長度，此时所需能量是由分裂葡萄糖-1-磷酸酯的酯鍵而得到，因此当有足够的葡萄糖-1-磷酸酯存在时，經該酶的作用，能形成一个以 $\alpha$ -1,4-葡萄糖苷鍵結合的長鏈。

枝鏈淀粉是借植物体内的Q酶（或異磷酸化酶）来合成的。Q酶（不需磷酸的轉移葡萄糖苷酶）的作用方式如前頁所列式。

(1) 將直鏈淀粉的長鏈切断，使之形成含有近20个葡萄糖單位的短鏈。

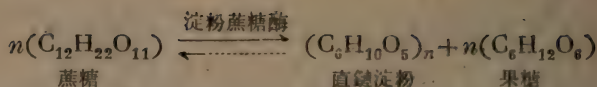
(2) 使切得的短鏈通过 $\alpha$ -1,6-葡萄糖苷鍵，結合而成分枝狀的淀粉膠。

異磷酸化酶（另一种需磷酸的轉移葡萄糖苷酶）亦能將直鏈淀粉轉變为枝鏈淀粉，它与Q酶的区别是：在作用时，需要有無機磷酸鹽和淀粉磷酸化酶存在。

2. 应用 $C^{14}$ 葡萄糖研究向日葵叶中淀粉的形成时，得知蔗糖与葡萄糖-1-磷酸酯相同，亦能形成淀粉。

表 12-1 在不同温度下貯藏馬鈴薯，其中糖与糖的衍生物的变化

物 質 名 称	开始貯藏时 馬鈴薯塊莖 內各种糖分 (%)	貯藏在不同温度下，于二星期 后求出組織中干物質重量(%)			
		0°C	9°C	16°C	25°C
淀 粉	67.00	61.00	65.00	63.00	64.00
葡萄糖	0.62	0.79	0.73	0.49	0.56
果 糖	0.17	1.50	0.34	0.22	0.15
蔗 糖	1.07	6.65	1.25	0.75	0.84
葡萄糖-1-磷酸酯	0.00	0.17	0.04	0.00	0.00
葡萄糖-6-磷酸酯	3.50	0.70	0.66	4.20	4.50
果糖-6-磷酸酯	0.17	2.50	1.05	0.25	0.35
丙糖磷酸酯	0.37	0.94	1.07	0.57	0.26



游离出的果糖，可能經磷酸化作用，轉變成果糖-6-磷酸酯，此化合物可用来合成蔗糖，或用于呼吸作用。

植物組織中的淀粉含量，常随溫度的不同而發生变化。例如，將馬鈴薯塊莖在略高于  $10^{\circ}\text{C}$  的溫度下貯藏，其中淀粉含量改变不多；若在  $0^{\circ}\text{C}$  貯藏，則淀粉很快損失而蔗糖积聚。同时，其它糖分的磷酸酯也發生变化。

#### 四、植物体内糖类的相互轉变

各种糖在植物体内的轉变与光合作用的初步过程無關，它是为各种酶所調节的一些过程。

溫度对糖类的相互轉变有很大影响，而这点在經濟上有其重要性。例如，馬鈴薯在貯藏期間，組織內至少进行着下列三种反应：①淀粉轉变为糖；②糖轉变为淀粉；③糖用于呼吸作用变为二氧化碳和水。这三种反应随溫度降低而变慢，其中以②和③为甚，故在某一点以下，馬鈴薯变甜，这个临界溫度是  $+4.5 \sim +6.0^{\circ}\text{C}$ 。假如貯藏溫度低于  $+4.5^{\circ}\text{C}$ ，可溶性糖增加，在  $0^{\circ}\text{C}$  时，約有 3 % 的糖积聚。甘薯塊根在夏季生長时期干而無味，收获后，淀粉逐漸轉变成糖，因而口味变甜。这也是受溫度影响的緣故。

磷酸化作用是糖代謝中的主要环节，己糖的轉化首先就要經過磷酸化作用。在植物体中普遍存在着四种己糖磷酸酯：吡喃葡萄糖-6-磷酸酯、吡喃葡萄糖-1-磷酸酯、呋喃果糖-6-磷酸酯和呋喃果糖-1,6-二磷酸酯。

各种糖的相互轉变可用图 12-3 表示。

在圖 12-3 圖解中，沒有包括半乳糖的轉变和戊糖的形成途

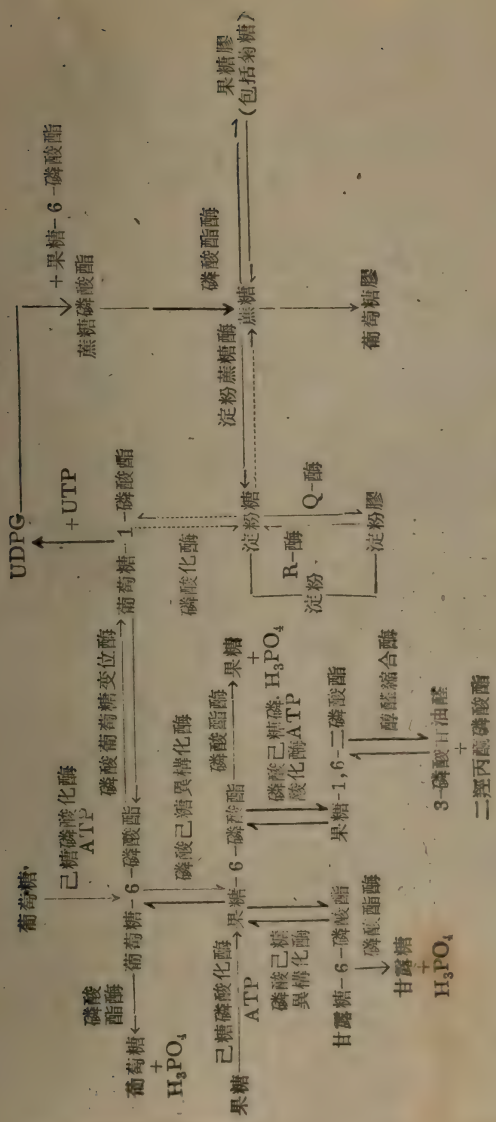
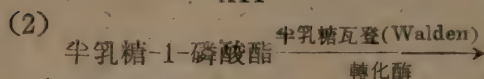
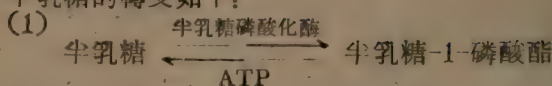


圖 12-3 植物体内糖类的相互转变

徑。半乳糖的轉變如下：



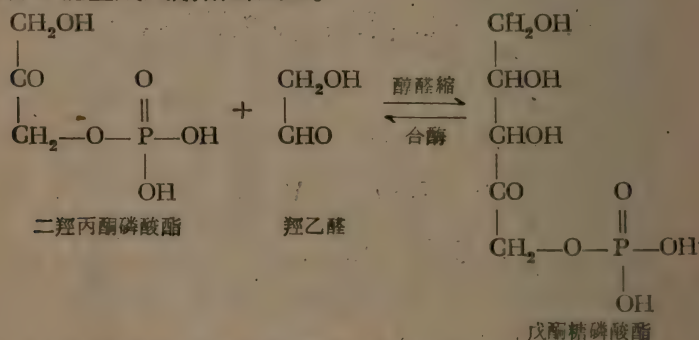
葡萄糖-1-磷酸酯

当半乳糖形成葡萄糖-1-磷酸酯后，即可参与上圖中的轉變。

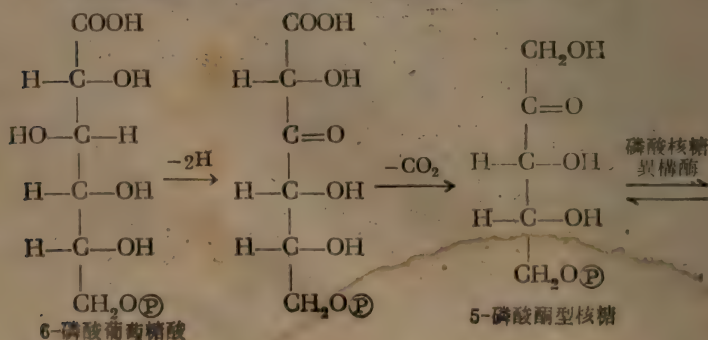
植物体内戊糖的形成方式有下列几种可能：

(1) 由糖醛酸脫羧后形成。在植物中糖醛酸的分布極广，但能脫去糖醛酸羧基的酶則尚未發現，因此这种形成戊糖的方式还没有得到实验的証明。

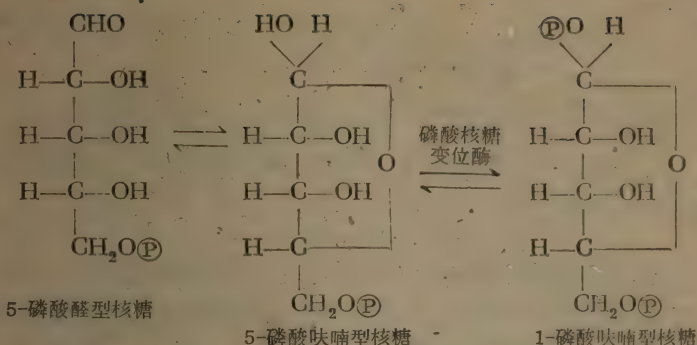
(2) 由二羟丙酮磷酸酯与其化醛类縮合而成。例如，与羟乙醛縮合时能生成戊酮糖磷酸酯。



(3) 由己糖酸（如葡萄糖酸）脫羧后形成，如下：







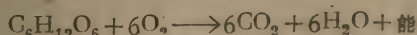
上述途径虽有实验证明（利用从高等植物中提出的酶制剂进行实验），但葡萄糖酸及其类似的酸尚未在高等植物内发现。

表 12-2 绿色植物中有机化合物的合成

原料	初步产物	较重要的第二步产物	
		a) 分子量小于 1000 的	b) 分子量较高的
CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O 无机的氮化合物	日光作用于 叶绿体色素类 → { 糖类 氨基酸类 } ↑↓ 种种贮备的养料 蛋白质、脂肪类 及多糖类 (例如 淀粉及纤维素)	聚烯色素类 脂肪族酸类、醇类 萜类 固醇类 蜡类 磷脂类 芳香族羧基酸类 糖苷类 挥发性醛类、醇类 酯类、醚类 生物硷	纤维素 树胶、果胶类 树脂类 橡胶 木质素类 鞣质类

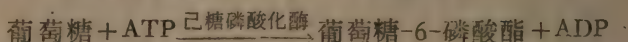
## 第二节 植物有机体中糖类的分解

植物利用糖类之前，必须把它转变成单糖的形式。1分子葡萄糖或果糖完全分解而生成二氧化碳及水的变化可以简单表示如下：

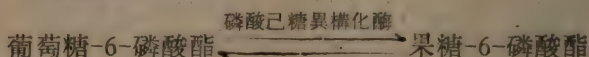


上面这种变化在生物体内需要有很多种酶参加方能完成，所以它的过程是相当复杂的。现将每一步的情况分述如下：

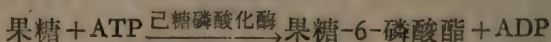
1. 氧化的第一步是葡萄糖的酯化，即葡萄糖在 己糖磷酸化酶和 ATP 存在下轉变为葡萄糖-6-磷酸酯。



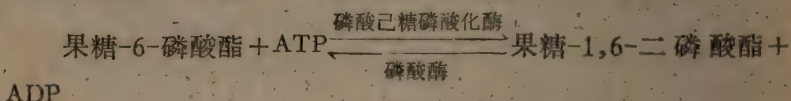
2. 葡萄糖-6-磷酸酯受到磷酸己糖異構化酶的作用而轉变成果糖-6-磷酸酯。



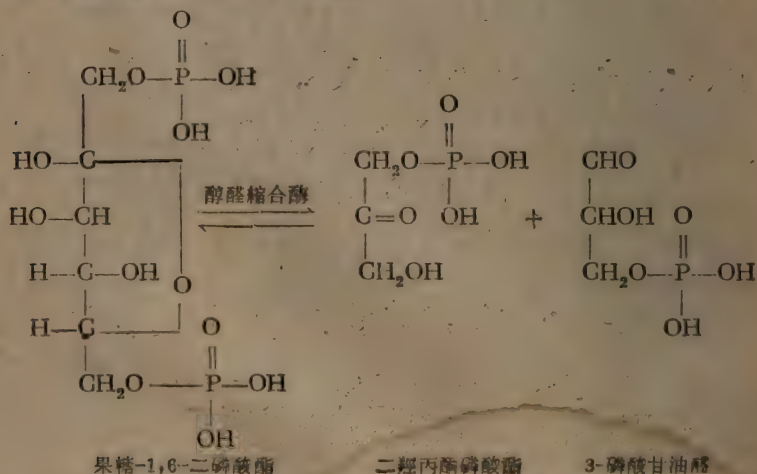
若开始由果糖氧化，則果糖可在 ATP 存在时，經己糖磷酸化酶的作用而直接轉变成果糖-6-磷酸酯。

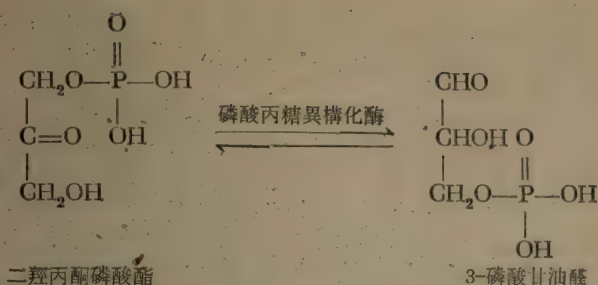


3. 果糖-6-磷酸酯在 ATP 存在时，受磷酸己糖磷酸化酶的作用而形成果糖-1,6-二磷酸酯。



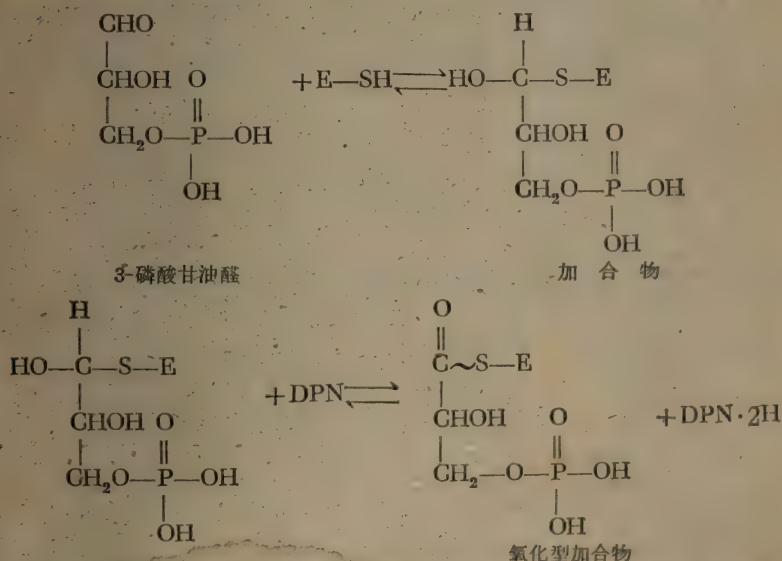
4. 果糖-1,6-二磷酸酯經醇醛縮合酶的催化作用而分裂成 2 个丙糖，即二羟丙酮磷酸酯及 3-磷酸甘油醛，后二者經磷酸己糖異構化酶作用而能互相轉变。





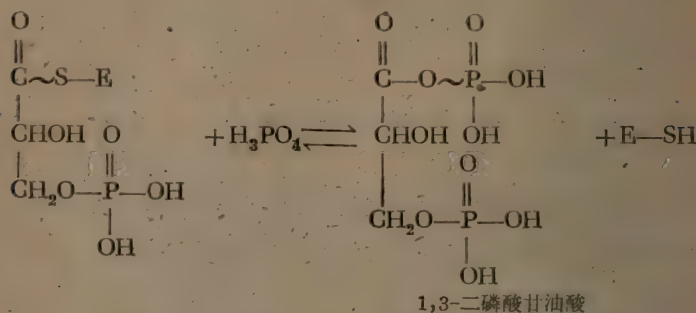
二羥丙酮磷酸酯在繼續利用前必先轉变为 3-磷酸甘油醛。又二羥丙酮磷酸酯可接受氫而还原成甘油磷酸酯，后者經酶作用除磷酸后即得甘油。

5. 3-磷酸甘油醛通过磷酸甘油醛脫氫酶 所含的 硫氫基（以  $\text{E}-\text{SH}$  代表）而与酶相結合，再脫去  $2\text{H}$  而生成含有硫酯鍵的磷酸甘油酸。脫去的  $2\text{H}$  被輔酶 I 所接受。生成的硫酯鍵則与高能磷酸鍵的性質相似。



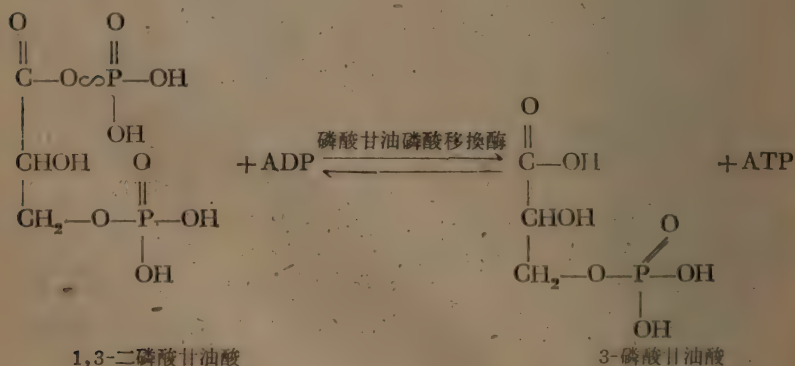
6. 含有高能硫酯鍵的磷酸甘油酸与無机磷酸相交換而变成

含有高能磷酸鍵的 1,3-二磷酸甘油酸。磷酸甘油醛脫氫酶在此时恢复原狀。



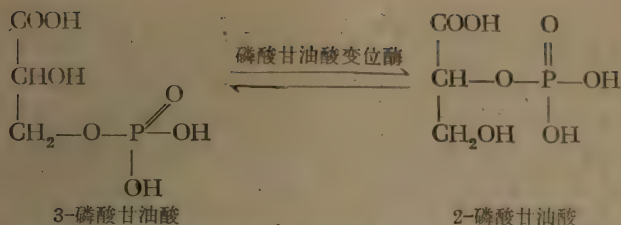
磷酸甘油醛脫氫变成磷酸甘油酸时，产生一个高能磷酸鍵。这是由于在脫氫时分子内部原有的能重新分配，一部分的能集中于磷酸基附近的緣故。

7. 1,3-二磷酸甘油酸羧基上的磷酸及其所含的高能鍵脫落，变成具有自由羧基的 3-磷酸甘油酸。脫落的磷酸及高能鍵則被 ADP 接受而形成 ATP。

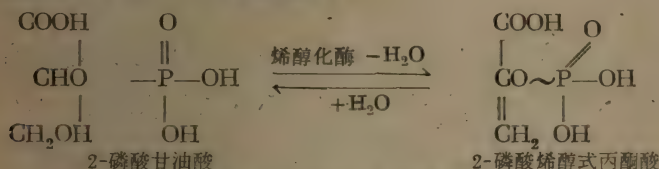


8. 3-磷酸甘油酸再經磷酸甘油酸变位酶的作用而轉变为 2-磷酸甘油酸。

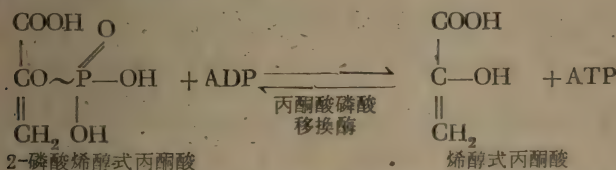




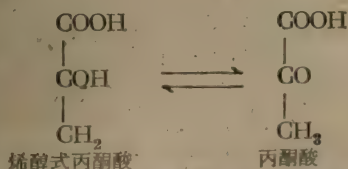
9. 2-磷酸甘油酸受烯醇化酶的作用失水而成 2-磷酸 烯醇式丙酮酸 (烯醇化酶需  $\text{Mg}^{++}$  为激动物)。这步骤也产生一个 高能磷酸键, 即是在脱水作用时, 分子内部原有的能重新分配, 一部分的能集中于新产生的磷酸键中。



10. 2-磷酸烯醇式丙酮酸在丙酮酸磷酸移换酶催化下和  $\text{Mg}^{++}$  存在时, 与ADP反应而生成烯醇式丙酮酸, 脱落的磷酸及其高能键则被ADP接受而变成ATP。



11. 烯醇式丙酮酸变为比较稳定的酮式丙酮酸。这是一种不需要酶的自然变化。



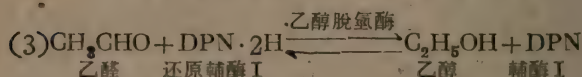
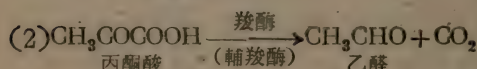
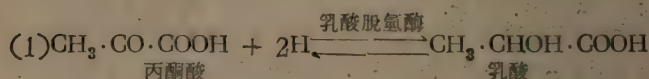
10. 与 11. 可能是一个步骤, 即由 2-磷酸烯醇式丙酮酸, 直接变为稳定的酮式丙酮酸。

葡萄糖轉變成丙酮酸的一連串反應常稱為葡萄糖分解反應，它是呼吸及發酵兩程序的相同部分。丙酮酸形成之後，可以繼續發生各種不同的轉變，這些轉變的方向決定於所處的環境——有<sub>2</sub>或<sub>2</sub>缺<sub>2</sub>情況。在缺<sub>2</sub>情況下，丙酮酸形成酒精或<sub>2</sub>；在有<sub>2</sub>情況下，氧化成<sub>2</sub>和<sub>2</sub>，或氧化脫羧成<sub>2</sub>。現將所發生的各個反應用圖解表示如圖 2-4。

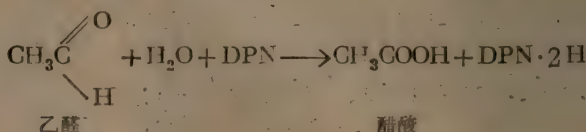
在圖解中，從 3-磷酸甘油醛與酶的加合物開始，以後形成的中間產物都具有係數 2，這是由於 3-磷酸甘油醛發生變化的同時，二羥丙酮磷酸酯也轉變成 3-磷酸甘油醛，並參加以後變化的緣故。

現將植物在缺<sub>2</sub>與有<sub>2</sub>狀態下，丙酮酸的轉變歷程分述如下：

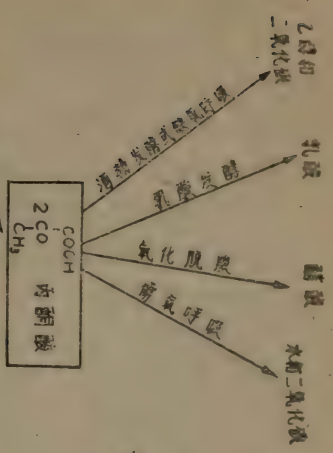
1. 在缺<sub>2</sub>情況下，丙酮酸進行下列變化：



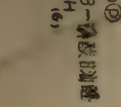
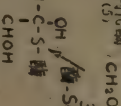
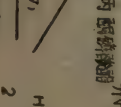
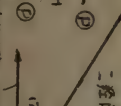
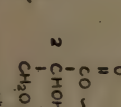
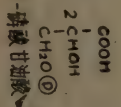
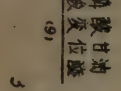
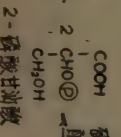
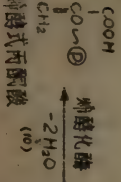
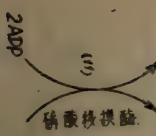
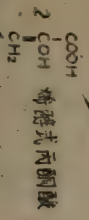
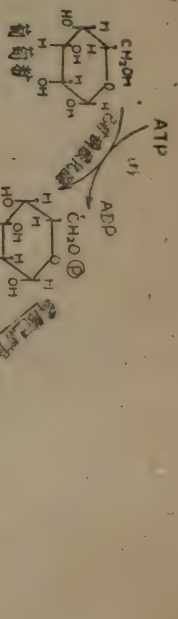
丙酮酸脫羧所生成的乙醛，在植物體內也發生歧化反應，即乙醛與水中<sub>2</sub>相加合而成<sub>2</sub>，水中<sub>2</sub>與 DPN 相化合而成 DPN·2H，後者將<sub>2</sub>傳與另一個乙醛分子，使它還原成乙醇。



在上述 2 項酒精發酵過程中，每一分子葡萄糖共消耗 2 個高能鍵，獲得四個高能鍵，亦即 1 分子葡萄糖完成發酵時，能產生 2 個新的高能磷酸鍵。



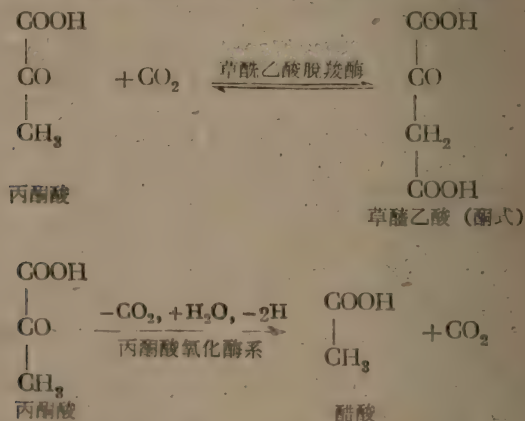
$2\text{C}_2\text{H}_5$  乙醇



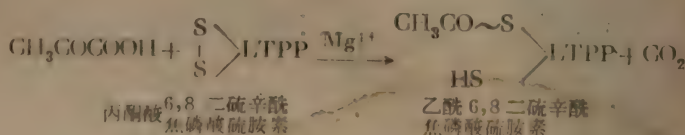
在發酵过程中，不是將所有的自由能都轉移到高能磷酸鍵上，当1克分子葡萄糖發酵分解时，其所放出的自由能总量50,000卡中，只有23,000卡（ $2 \times 11,500$ ）从原来的葡萄糖分子轉移到ATP的高能鍵中，此为細胞直接可用的能量，算起来其效率等于46%，其余則大部分以热能形式散失。

2. 在有氧情况下，丙酮酸經過三羧酸、二羧酸循环而氧化成水和二氧化碳，現將各步驟分述如下：

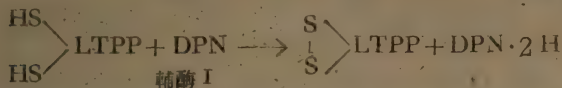
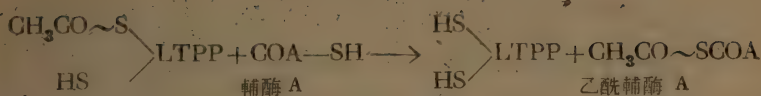
(1) 丙酮酸可以和二氧化碳作用产生草酰乙酸，也可以經氧化脫羧作用变成醋酸。促进丙酮酸加二氧化碳作用的酶是草酰乙酸脫羧酶，促进丙酮酸氧化脫羧作用的酶是丙酮酸氧化酶系。



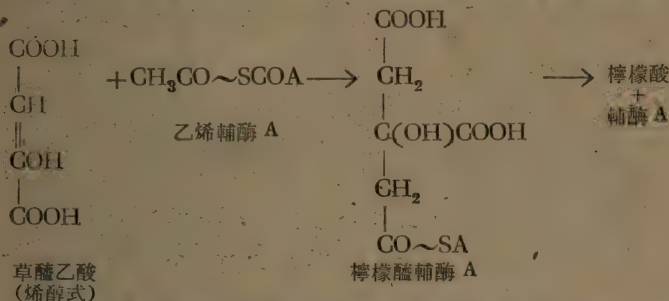
丙酮酸的氧化脫羧作用需要丙酮酸氧化酶系参加作用。所謂丙酮酸氧化酶系包括：丙酮酸氧化酶，6,8 二硫辛酰焦磷酸硫胺素（ $\begin{smallmatrix} \text{S} \\ | \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{LTPP}$ ），輔酶 A（ $\text{COA-SH}$ ），輔酶 I 以及  $\text{Mg}^{++}$  等。反应如下：



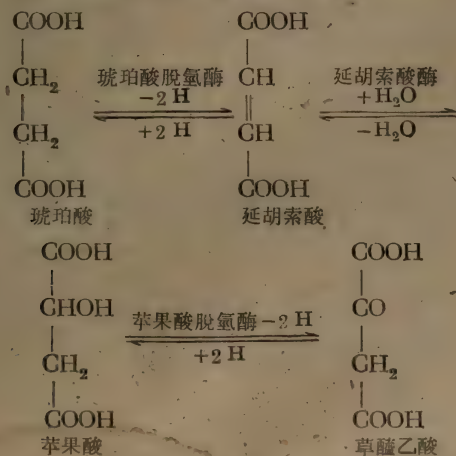




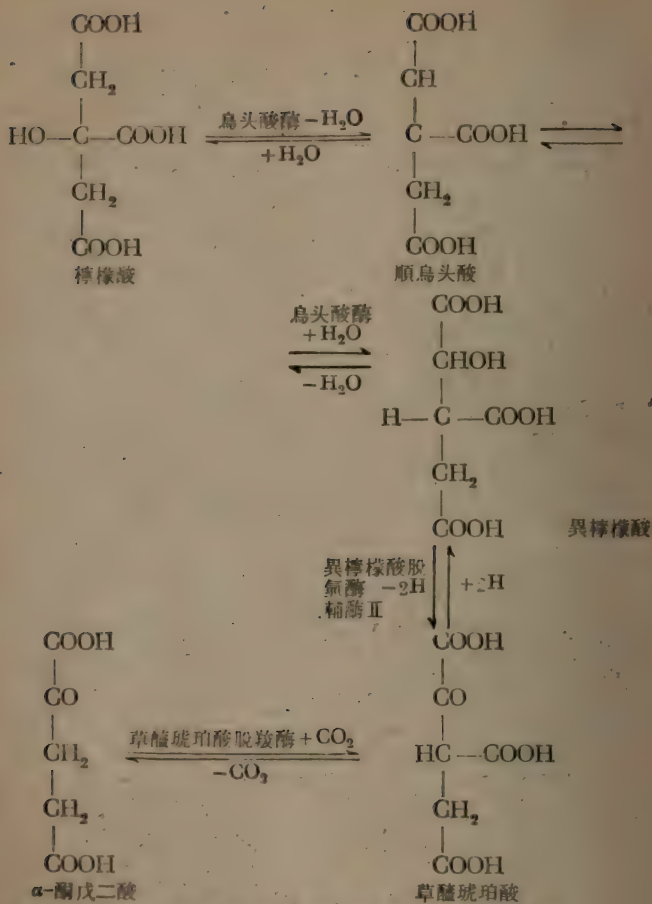
乙酰輔酶 A 極為活潑，可与草醢乙酸縮合成為檸檬酸。



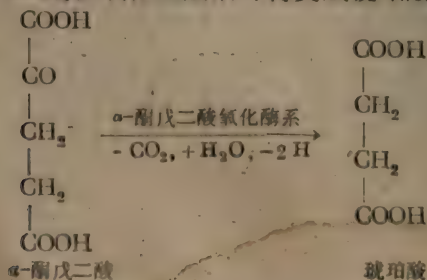
(2) 草醢乙酸在蘋果酸脫氫酶 (需輔酶 I) 促進下可与蘋果酸互相轉變，蘋果酸在延胡索酸酶 (有水分子參加) 促進下可与延胡索酸互相轉變，延胡索酸又可在琥珀酸脫氫酶促進下与琥珀酸互相轉變。這三種化學變化可表示如下：



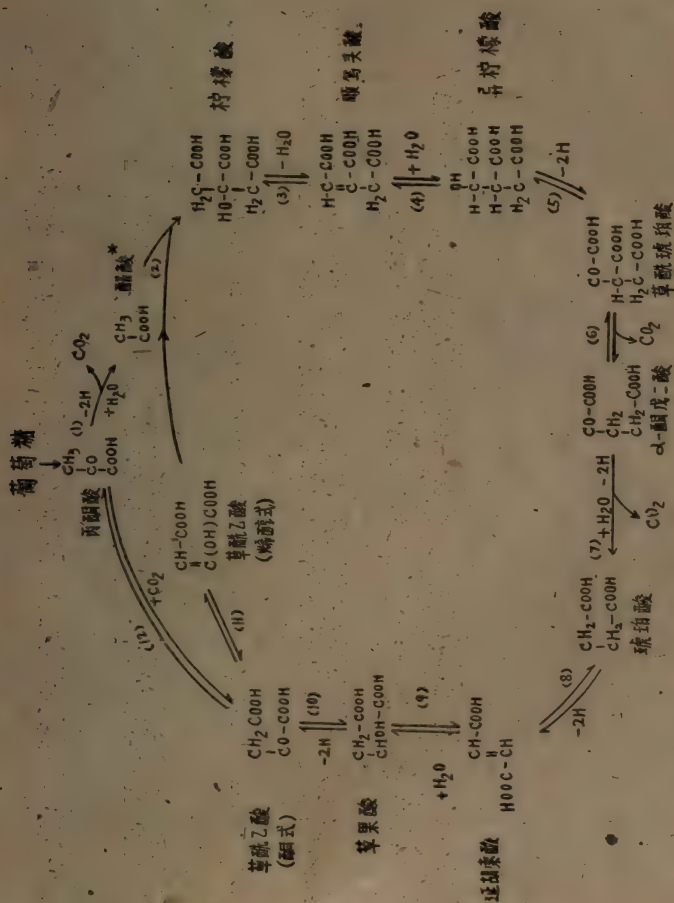
(3) 檸檬酸經過下列一連串反應可變為  $\alpha$ -酮戊二酸。



(4)  $\alpha$ -酮戊二酸經氧化脫羧后可轉變成琥珀酸。



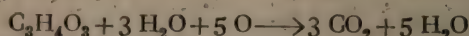
根据上面諸反应，丙酮酸与檸檬酸可以在代謝程序上互相衔接，而成为一种循环机构。这种循环称为三羧酸和二羧酸的循环。



•以乙酰輔酶 A ( $\text{CH}_3\text{CO} \sim \text{SCoA}$ ) 的形式參加循環

圖 12-5 三羧酸和二羧酸循環 (krebs 循環)

从上圖可以看出，1 分子丙酮酸氧化时，放出 3 分子二氧化碳和脫去 5 对氢原子。丙酮酸本身只有 4 个氢原子，为什么能脫出 5 对氢原子呢？这主要由于被氧化物質在脫氢之前都要加合 1 分子水的緣故。在反应 1、5、7、8 和 10 中，脫氢酶自某种化合物上所夺得的氢，在相应的酶体系（細胞色素体系或多酚酶体系）作用下，便为空气中的氧氧化而变成水。丙酮酸氧化的总平衡方程式如下，



將方程式兩边的水約去，便得到下式：



在三羧酸和二羧酸的循环中，每一步氧化性变化都可以發生新高能鍵，而其主要来源，是成对的氢原子或电子，从被氧化的基質向分子氧轉移的变化中得来的。根据許多实验結果，在丙酮酸氧化成二氧化碳和水的过程中，各反应产生的高能鍵可估計如下：

反 应	第一受氢体	估計能产生的高能鍵
丙酮酸 $\longrightarrow$ 醋酸 + $\text{CO}_2$	CoI	4
異檸檬酸 $\longrightarrow$ 草醯琥珀酸	Co II	3
$\alpha$ -酮戊二酸 $\longrightarrow$ 琥珀酸	CoI	4
琥珀酸 $\longrightarrow$ 延胡索酸	細胞色素 C	2
苹果酸 $\longrightarrow$ 草醯乙酸	CoI	3

总计 16

由此 1 克分子丙酮酸氧化成二氧化碳和水时，估計能产生 16 个高能鍵，相当于 184,000 ( $11,500 \times 16$ ) 卡，而在这个过程中放出的自由能总量是 274,000 卡，故其截获能的最低效率为 67%；这比缺氧阶段的 46% 稍高。

### 第三节 有机酸代謝

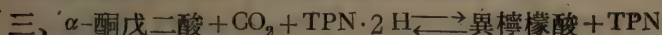
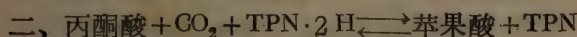
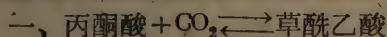
在許多高等植物体内积累有大量的脂肪族有机酸，其中以檸檬



檸檬酸、蘋果酸和草酸最為常見。植物體積累某種酸，是與有機酸在植物發育期間的整個轉化過程、植物總的新陳代謝類型和外界環境條件有極其密切的關係。由於各種有機酸在形成與轉化時，需要酶參加作用，而這些酶對各反應的催化速度不同，故植物內各種有機酸的含量亦不相同。

高等植物在有機酸合成過程中，需要碳酸氣。當有機酸的合成作用進行得最強烈時， $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$  的比值等於零。此時，植物僅從大氣中吸收氧氣，而完全不放出碳酸氣。

多漿植物葉內有機酸的積累隨空氣中碳酸氣含量增加而增多。高濃度二氧化碳有利於有機酸的合成，這主要是由於碳酸氣能與酮酸形成其他有機酸的緣故。例如，



有機酸的形成與呼吸過程和糖異化過程有極密切的關係，糖是高等植物體內形成有機酸的原始物質，有機酸是糖的不完全氧化產物。在三羧酸和二羧酸循環中，所有的酶催化的反應，在有機酸形成的過程中，都起着重要作用，故有機酸是借這些反應而形成的。

丙酮酸是合成有機酸的原始化合物。各種有機酸在植物體內容易相互轉化，同時它們又是合成各種各樣化合物——糖、氨基酸和脂肪——的原始材料。

關於在某些植物內積累的大量草酸以及某些果實內含有的大量酒石酸的形成途徑，目前還研究得不够。

#### 第四節 微生物的有機酸代謝

霉菌能形成大量的檸檬酸、草酸、延胡索酸、葡萄糖酸、琥珀酸、蘋果酸以及其他的有機酸。

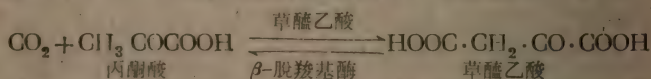
檸檬酸可用於食品工業和醫學工業上，故制取檸檬酸是一項

有意义的工作。根霉菌、曲霉菌、青霉菌等都能形成檸檬酸，有时形成量可达所取糖量的90~100%之多。在它們形成檸檬酸的时候，必須供应足够的氧气，因此得知檸檬酸的 formed 与呼吸过程有極密切的关系。

糖虽是形成檸檬酸的最好原始物質，而其異化产物如：烏头酸、延胡索酸、苹果酸、琥珀酸等，也可大量形成檸檬酸。例如，黑曲菌可將烏头酸的25%轉化为檸檬酸（霉菌也能將檸檬酸轉化为烏头酸）。

曲霉菌可將葡萄糖轉化为延胡索酸和琥珀酸。延胡索酸、苹果酸和琥珀酸在霉菌的影响下可以相互轉化。例如根霉与毛霉能借延胡索酸酶的作用而使延胡索酸轉变为苹果酸。而黑曲菌能將琥珀酸轉化为苹果酸。

霉菌具有固定二氧化碳的能力，这种固定作用对延胡索酸、琥珀酸、苹果酸、檸檬酸的 formed 有着重要的意义。例如：黑根霉在嫌气条件下，可形成大量的延胡索酸，該反应如下：

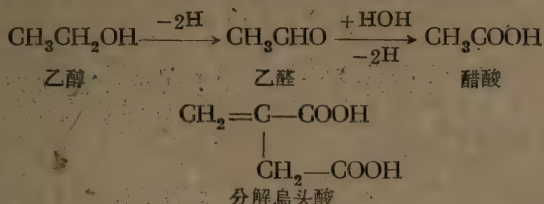


所生成的草酰乙酸可以进一步轉变成苹果酸，而苹果酸則可轉化为延胡索酸。草酰乙酸与醋酸（呈乙醯輔酶A的形式）作用便能形成檸檬酸。

霉菌所以能形成檸檬酸、苹果酸、延胡索酸和琥珀酸是因为霉菌中含有三羧酸和二羧酸循环中的各种轉化的酶体系的緣故，有人推测，微生物也可由醋酸合成琥珀酸和延胡索酸，即兩分子醋酸相互縮合，在縮合的同时脫去兩原子氢，結果形成琥珀酸，琥珀酸在琥珀酸脫氢酶的作用下，再脫去兩原子氢时，便产生延胡索酸：



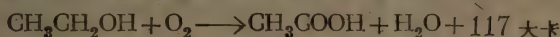
如从乙醇开始，则乙醇先氧化为乙醛，乙醛继续氧化为醋酸，而后再按上式转变为延胡索酸土曲霉能由葡萄糖形成分解乌头酸。



其中某些品系可将葡萄糖的 35% 转化为分解乌头酸，分解乌头酸可用来合成塑料。所以它也是工业上一种重要的有机酸。

某些微生物能直接利用空气中的氧来氧化某些有机化合物。在氧化时，被氧化的化合物的碳链并不裂解，氧化结果不形成碳酸气和水，而形成仍含有大量潜能的有机酸，这类氧化过程所释放的能量，小于呼吸时所放出的能量。醋酸发酵及葡萄糖发酵便是这类氧化过程的典型例子。

醋酸发酵时，醋酸菌将乙醇氧化为醋酸的反应如下：

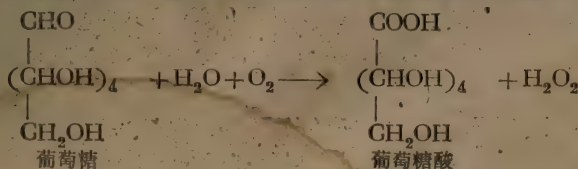


从放出的能量看出，它比乙醇完全氧化成水和二氧化碳时放出的 325 卡的能要少得多。

醋酸菌类中如：胶醋酸杆菌、黑色醋酸杆菌和弱氧化醋酸杆菌可以氧化多元醇分子中的仲醇基。它们能将山梨醇氧化成山梨糖，甘露醇氧化成果糖，甘油氧化成二羟丙酮。

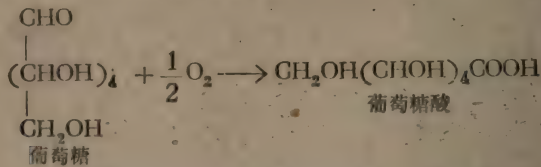
某些细菌和黑曲菌能将葡萄糖氧化为葡萄糖酸，而葡萄糖酸广泛用于医学上。

黑麹菌的菌丝体含有葡萄糖氧化酶（它是一种双成分酶，含核黄素为辅基）。它将葡萄糖氧化为葡萄糖酸的反应如下：





由于所形成的  $H_2O_2$  立即被过氧化氢酶分解,所以霉菌氧化葡萄糖为葡萄糖酸的总方程式如下:



葡萄糖酸在黑曲菌作用下还可以繼續轉化为檸檬酸。

霉菌不仅能氧化葡萄糖的醛基,而且能氧化其他單糖的醛基并形成相应的酸,例如:使甘露糖轉化为甘露糖酸,木糖轉变为木糖酸。

某些霉菌如米曲霉和黄曲霉能从戊糖、葡萄糖、二羥丙酮、甘油、甘油醛、乙醇等物質形成曲菌酸。这种酸是按丙糖縮合的方式而形成的。各种不同的霉菌都有形成草酸的能力。它們可由糖、甘油、醋酸鹽、酒石酸鹽、琥珀酸鹽、延胡索酸鹽、檸檬酸鹽、苹果酸鹽等形成草酸不过在形成草酸时,培养基內必須有硝酸鉀、硝酸鈉或硝酸鈣等氮素营养物質,否則草酸的累积会受阻碍。蛋白胨是最好的氮素营养物質,霉菌培养在蛋白胨內能形成大量的草酸。这是由于培养基內累积有大量的氮的緣故。

草酸也可繼續被氧化,最后便形成碳酸气和水。草酸既可由多种化合物形成,因此其生成的方式可能不止一种,实验証明,由糖生成草酸的过程中醋酸起着决定性的作用。

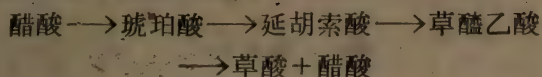
草酸可能是由醋酸先氧化为羥基乙酸,然后繼續氧化为乙醛酸,最后形成草酸,作用方式如下:



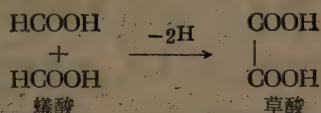
形成草酸的另一方式是:兩分子醋酸縮合形成琥珀酸,琥珀酸繼續轉化为延胡索酸、苹果酸,然后再轉变为草醯乙酸,草醯



乙酸水解后即生成草酸和醋酸，其轉化次序如下：

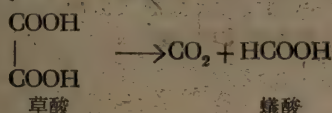


第三种形成草酸的可能是由兩分子蟻酸合成草酸，反应式如下：



当霉菌培养在蟻酸中便借体内蟻酸脫氢酶的作用，按上述方法形成草酸。

霉菌也易將草酸轉变为蟻酸和碳酸气，反应如下：



有机酸是糖的不完全氧化产物，但糖并不是形成有机酸的唯一原始物質。由其他非糖化合物也可以形成有机酸如：將霉菌培养在以鷄納酸作为碳素唯一的給源的培养基中，也容易形成檸檬酸（轉变机理尚不清楚）又如前面指出的，当霉菌培养在蛋白胨内时，可形成多量有机酸。这說明由氨基酸可形成有机酸。如細菌借天門冬氨酸酶的作用能使天門冬氨酸轉化为延胡索酸，酵母可使谷氨酸轉化为琥珀酸，天門冬氨酸轉化为延胡索酸和草醯乙酸，丙氨酸轉化为丙酮酸。

由是得知，微生物的有机酸代謝不仅与糖的代謝有極密切的关系，同时与蛋白質、芳香族化合物和氫化芳香族化合物的轉化也有極密切的关系。

## 第十三章 脂类的代謝

### 第一节 植物有机体中脂肪的形成

高等植物極易將糖轉变为脂肪，一般常見的事实，如含油多的种子在成熟时，淀粉含量逐漸减少，而脂肪含量逐漸加多，現以胡桃为例，將其中脂肪和糖的变化列表如下：

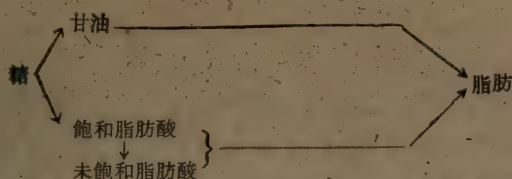
表 13-1 正在成熟的胡桃果实中，由糖形成脂肪的情形

取 样 日 期	葡萄糖(%)	蔗糖(%)	淀粉(%)	脂肪(%)
7月6日	7.6	0	21.8	3
8月1日	2.4	0.5	14.5	16
8月15日	0.0	0.6	3.2	42
9月1日	0.0	0.8	2.6	59
10月4日	0.0	1.6	2.5	62

正在成熟的果实和种子，其由糖形成脂肪的过程，如同在微生物体内一样，只有在氧气足够的条件下才能进行，这是因为合成脂肪时需要能量，而所需能量是在一部分糖被氧化成二氧化碳和水的同时，释放而得。

另一方面，由于脂肪酸中含氧約 11~12%，而糖（例如葡萄糖）中含氧約 50%，故由糖合成脂肪酸时，所需要的氧，一部分取自糖本身，于是对大气中氧的消耗便减少了。此时种子的呼吸商大于 1。例如，正在成熟的蓖麻种子的呼吸商为 4.71。

植物体内合成脂肪的各个主要阶段，可用伊万諾夫 (С. Л. Иванов) 的圖解表示如下：



由上面的圖解可看出，脂肪的兩個組成部分(甘油和脂肪酸)都是由糖形成的。己糖(首推葡萄糖和果糖)是形成甘油和脂肪酸的主要物質(某些微生物也能由戊糖形成脂肪)，它先分解成含有2个或3个碳原子的中間产物，而后形成飽和脂肪酸。飽和脂肪酸可进而形成未飽和脂肪酸，在飽和脂肪酸轉变为未飽和脂肪酸的同时，脂肪的碘值随之增加。

当己糖在無氧呼吸时，中間产物有3-磷酸甘油醛和二羟丙酮磷酸酯，这种丙酮磷酸酯經除去磷酸和还原后即得甘油。

在脂肪酶的作用下，可將甘油及脂肪酸合成脂肪。随着脂肪的形成，脂肪酸的含量便不断下降，因此正在成熟的种子中脂肪的酸值不断地降低。

表 13-2

亞麻种子成熟时脂肪成分的变化

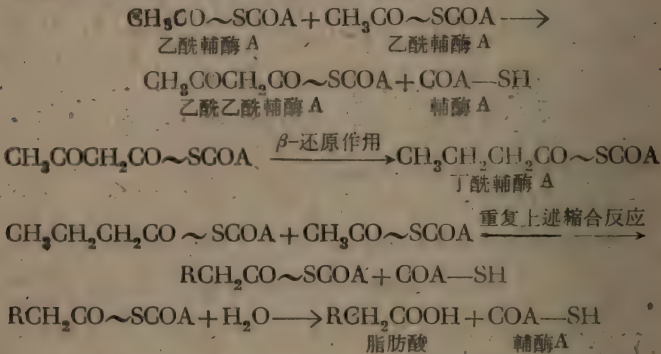
取 样 日 期	脂肪含量(%)	酸 值	碘 价	皂 化 价
7 月 5 日	2.3	15.4	120.6	38.0
7 月 18 日	11.0	3.6	151.0	185.7
8 月 3 日	32.5	4.0	168.0	188.7
8 月 25 日	35.0	5.6	175.0	186.8

## 第二节 脂肪酸形成的机理

高等植物、微生物和动物都能合成脂肪酸，根据用同位素进行追踪实验的結果，确定了在动物及微生物体内，醋酸是合成脂肪酸的重要化合物。在高等植物方面研究得較少，但对正在萌芽和成熟的落花生进行的研究，也說明醋酸鹽特別容易生成脂肪

酸。

醋酸是由糖代謝產生的丙酮酸經氧化脫羧而得。它可能是與輔酶 A 結合而成活性極強的乙酰輔酶 A，而後兩個乙酰輔酶 A 縮合成為乙酰乙酰輔酶 A，再經  $\beta$ -還原作用即得丁酰輔酶 A，後者再與乙酰輔酶 A 縮合，碳鏈便逐漸增長，最後水解脫去輔酶 A 即成為含雙數碳原子的脂肪酸。各步反應如下：



天然脂肪中，脂肪酸碳原子為偶數的事實，可以說明醋酸是合成脂肪酸的基本結構物。

從上面的反應中，我們得到的是飽和脂肪酸。由飽和脂肪酸可形成未飽和脂肪酸，這可由下面圖解來說明。關於未飽和脂肪酸的形成，即其分子中的雙鍵如何形成的問題尚不清楚。

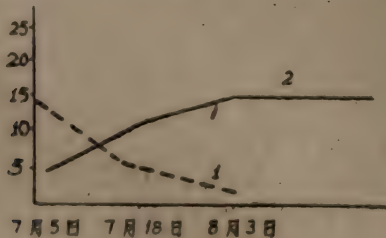


圖 13-1 在大麻成熟時，由飽和脂肪酸形成未飽和脂肪酸的情形

1—飽和脂肪酸，2—未飽和脂肪酸



### 第三节 植物有机体中脂肪的分解

植物体内脂肪分解的过程，在油料作物种子發芽时进行得特別激烈。当种子萌芽时，脂肪量不断减低，糖量逐漸加高。脂肪被利用前，先在脂肪酶作用下分解成甘油及脂肪酸。所形成的甘油很快地繼續改变着，它先形成甘油磷酸酯，而后氧化为3-磷酸甘油醛，以后的轉变便与3-磷酸甘油醛相同。由于甘油的轉变很快，所以在种子發芽时，看不到甘油的貯积。所形成的脂肪酸虽然在量上可看到增多的情况，但它也进行变化，并很容易变成糖类化合物。

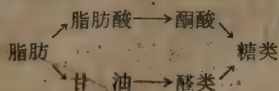
正在發芽的油料作物种子，呼吸商極低，可低到近于 0.3 的数值。这說明發芽种子不仅进行呼吸过程时要消耗氧，而且預先將脂肪轉变为糖时也要消耗氧，这是因为脂肪酸含氧少而糖含氧多的緣故。

在油料作物种子發芽时，碘价随着降低，这說明未饱和脂肪酸首先被消耗和發生轉变。

表 13-3 亞麻种子發芽时脂肪含量和性質的变化

亞 麻	脂 肪(%)	酸 值	碘 价
原来的种子	37.64	1.95	187.63
生長 4 天的幼苗	31.02	6.85	—
生長 8 天的幼苗	27.21	16.95	176.7
生長12天的幼苗	20.13	48.03	163.3

关于未饱和脂肪酸首先被消耗的問題，目前尚未十分明了。根据伊万諾夫的研究，脂肪的轉变可表示如下：



在此过程中也有一系列的酶参加作用。

## 第四节 脂肪酸的 $\beta$ -氧化作用

脂肪酸的氧化方式是根据克洛甫 (F. Knoop) 用苯脂酸饲养动物的实验而了解的。他使犬摄取苯脂酸, 苯脂酸是苯环与直链脂肪酸结合的化合物, 在这种化合物中, 脂肪族部分的碳链 (如戊酸的直碳链) 比较容易被氧化而折断; 芳香族部分的碳环 (如苯甲酸  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  的苯环) 则不容易被氧化而裂开。

因此最后可在犬的尿中找到带有苯环的物质, 即是苯脂酸的代谢产物 (普通脂肪酸氧化后即得二氧化碳和水)。既知代谢产物即可推测这些苯脂酸在体内的代谢步骤。克洛甫氏用下述五种苯脂酸饲养犬并收集犬尿, 然后分析尿中带有苯环的物质, 所得结果列表如下:

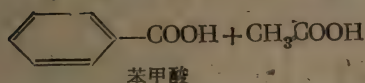
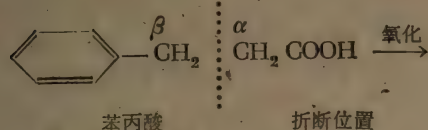
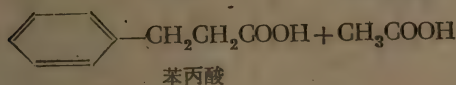
表 13-4

苯 脂 酸	由 尿 排 出 的 酸	失去的碳原子数
苯甲酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	苯甲酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	0
苯乙酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$	苯乙酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$	0
苯丙酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	苯甲酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	2
苯丁酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	苯乙酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$	2
苯戊酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	苯甲酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	4

实际由尿中排出的苯甲酸和苯乙酸不是呈游离状态; 而是与甘氨酸结合成的马尿酸 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-NH-CH}_2\text{COOH}$ ) 和苯乙尿酸 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO-NH-CH}_2\text{COOH}$ )。

当苯丙酸，苯丁酸及苯戊酸的碳鏈在体内被氧化而折断时，折断的位置是在碳鏈上羧基左侧的第一个及第二个碳原子之間（羧基左侧的第一个碳原子称为 $\alpha$ -碳原子，第二个碳原子称为 $\beta$ -碳原子）。

苯戊酸



經過 $\beta$ -氧化作用，碳鏈每次失去2個碳原子，這失去的2個碳原子形成乙酰基( $\text{CH}_3\text{CO}-$ )，並與輔酶A結合而成為極活潑的乙酰輔酶A。克洛甫氏根據自己的實驗，進而推測不含苯環的天然脂肪酸，也同樣在動物體內依照 $\beta$ -氧化作用而被氧化。由於天然脂肪酸，是由雙數碳原子所構成的直鏈一元酸，所以 $\beta$ -氧化作用的最後產物是一種兩個碳原子所構成的化合物。

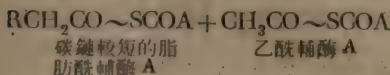
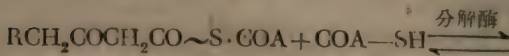
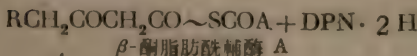
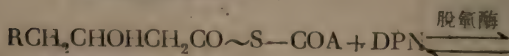
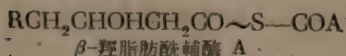
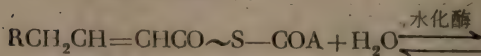
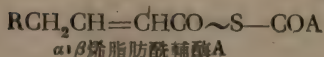
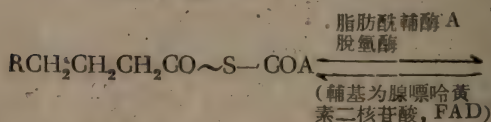
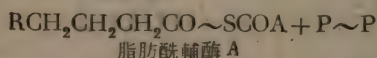
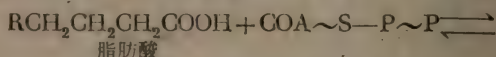
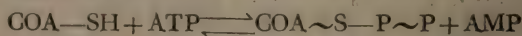
• 365 •

到斯洽因赫美尔(Schoenheimer)氏利用含同位素的脂肪酸(含重氫)作代謝的研究后,証实 $\beta$ -氧化作用学說的正确,因而对 $\beta$ -氧化作用的爭論才得以解决。

$\beta$ -氧化作用的中間过程:

脂肪酸的 $\beta$ -氧化作用已無疑問,其中間过程亦已初步确定如下:

脂肪酸在进行 $\beta$ -氧化之前,先与輔酶A結合成为含有高能硫酯鍵的脂肪酰輔酶A,其所需的能由ATP供給,ATP則分解成为AMP及焦磷酸(P~P)。

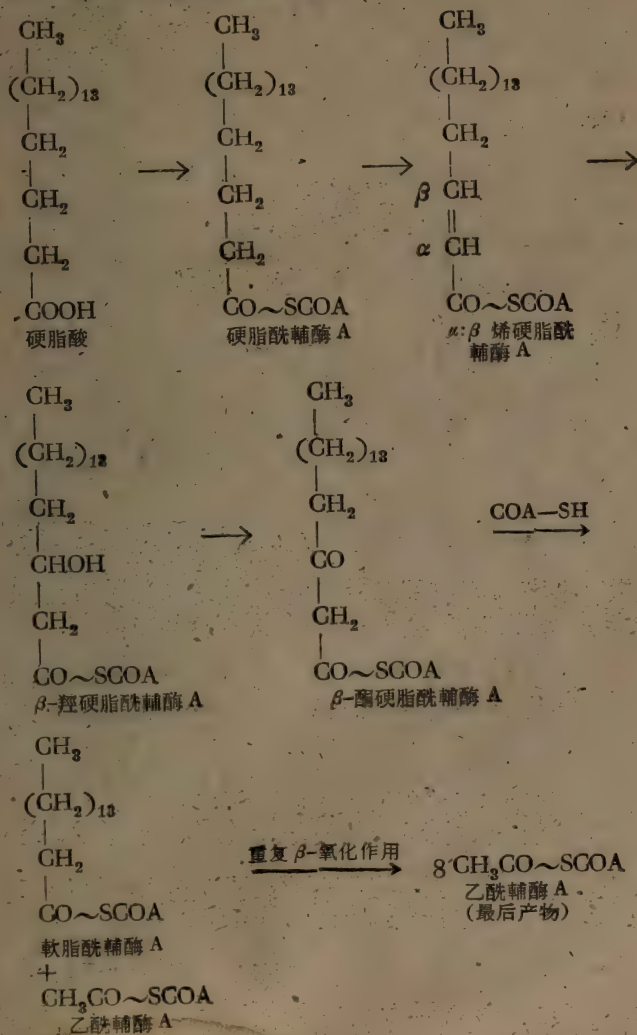


此碳鏈較短的脂肪酰輔酶A又經過脫氫,加水,再脫氫及分解等反应,生成乙酰輔酶A。如此重复,1分子脂肪酸終于便成



为许多分子乙酰辅酶 A，乙酰辅酶 A 可以进入三羧酸和二羧酸循环而被氧化成二氧化碳和水，亦可缩合成为脂肪酸。

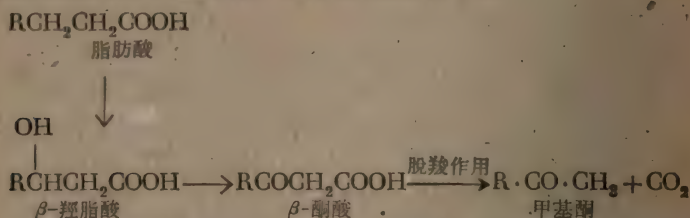
例：硬脂酸的完全氧化如下：



关于脂肪酸转化的化学历程，在植物方面还没有实验材料，

因此只能利用从动物体所获得的知識来比拟和推测。

脂肪酸經  $\beta$ -氧化作用所構成的酮酸，在植物体内可經脫羧酶作用而形成高分子量的酮，其反应过程如下：



脂肪酸在霉菌的影响下便生成甲基酮，这种酮是脂肪酸敗时产生不良气味及滋味的物質。

## 第五节 类脂肪的代謝

植物体内磷脂与固醇等类脂肪物質的代謝作用，目前研究得还很不够。如磷脂的生物合成問題，只知道它与各种氧化-还原过程有密切的关系；而其轉化是从水解开始。磷脂通过卵磷脂酶的作用將脂肪酸部分切下，再經甘油磷酸酶作用將磷酸胆硷部分分解出来，后者再受胆硷磷酸酶的作用而水解成胆硷和磷酸。磷脂水解的各种产物以后便参加新陳代謝的各种反应。

关于固醇代謝方面的知識，知道得也很少，借标記原子在微生物体内进行追踪試驗的結果，得知醋酸是合成固醇的原始物質。而微生物利用糖来形成固醇时，需有氧气存在。

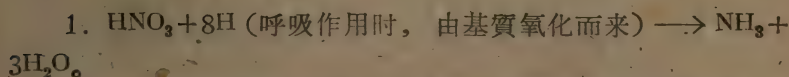
## 第十四章 蛋白質的代謝

### 第一节 植物有机体内氮化合物的 同化作用

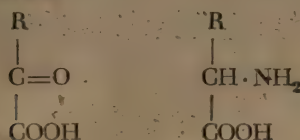
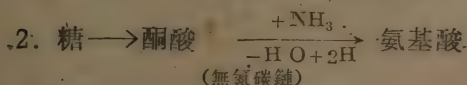
高等植物能够利用土壤中的無机氮化合物（硝酸鹽和銨鹽）与光合作用产物——糖，經過一系列的过程而形成氨基酸和蛋白質。空气中的游离氮，不能为高等植物所利用，有机氮也不能为大多数的高等植物所利用。

当植物利用銨鹽做为氮素来源时，則氨（由銨鹽分解而得）和無氮碳鏈（由糖轉变时得到）作用形成醯胺（例如天門冬醯胺和谷氨醯胺）、各种氨基酸，以及由各种氨基酸組成每种植物特有的蛋白質大分子。

如果植物利用硝酸鹽做为氮素来源时，則情形比利用銨鹽为复杂。硝酸鹽氮素需經还原成氨后再与来自糖的醯酸化合而产生氨基酸，由氨基酸形成多肽，最后成为蛋白質，进行步骤如下：



硝酸鹽还原时需要消耗能，这个能便是由糖氧化时得到。



（此步骤与利用銨鹽分解所得的氨相同）

不仅綠色植物能由氨和糖进行蛋白質的最初合成，真菌，特别是酵母菌亦同样可以进行。当我们用含有無机氮化物的培养基来培养酵母时，能得到适于作为人类营养物的蛋白質。

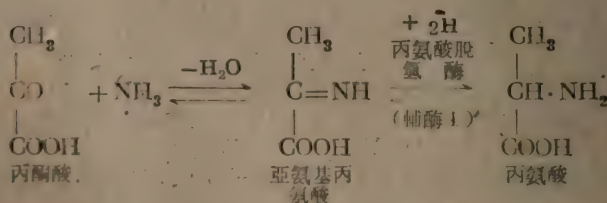
植物不仅能直接利用無机的氮化合物，而且对同化的氮的利用極為經濟，不随分泌物排出体外。

## 第二节 植物有机体内氨基酸与蛋白質的合成

植物体内無机氮化合物进行氮素同化作用时，最初产物为氨基酸，最終产物则为蛋白質。

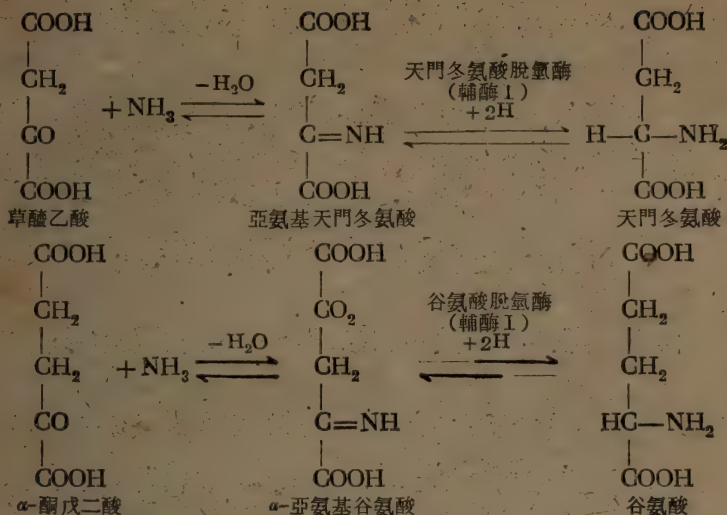
植物体一方面可借外来的硝酸鹽或氨及光合作用过程中所組成的糖或其他無氮化合物来进行蛋白質的最初合成；一方面也可由体内的酰胺来进行。蛋白質的合成在光下和暗处都能进行，不过在合成作用进行时，需要有丰富的糖和足够的氧。

在植物体内，氨直接使酮酸氨基化，是合成氨基酸的基本方式，例如：



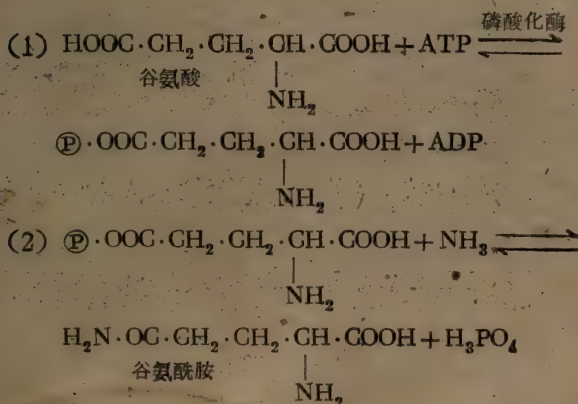
在用無机氮化合物进行合成作用中，二羧基酮酸 ( $\text{COOH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  草醢乙酸和  $\text{COOH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$   $\alpha$ -酮戊二酸) 是重要的中間鏈节。它們很容易与氨連接而产生亞氨基酸，然后接上氢，产生氨基酸。





当天門冬氨酸与谷氨酸連接上第二个氨分子时，它們就产生天門冬醯胺和谷氨醯胺。这两种醯胺是蛋白質合成时的主要原始化合物。

有机体内谷氨醯胺的合成作用是在 ATP 参与下进行的，ATP 的作用是供給該合成反应所必需的能。其反应式如下：

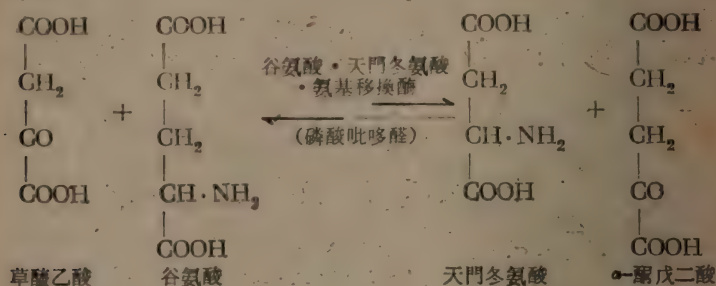


由于游离氨对植物有毒，所以植物不在其体内积累游离氨，

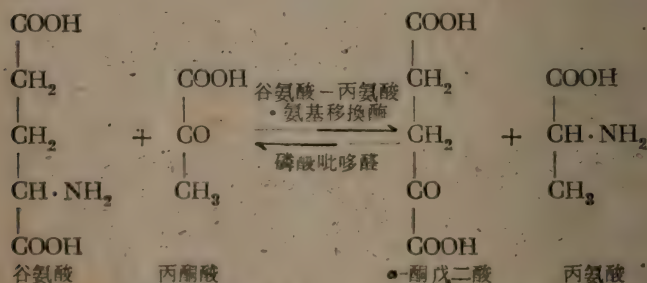
当有游离氨时，便立刻用它来合成氨基酸、蛋白质或醯胺。

由上述作用所形成的氨基酸可借氨基移换作用而形成其他的氨基酸。

例：(1)



(2)

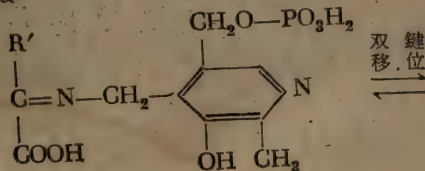
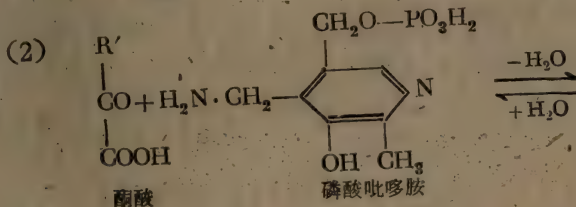
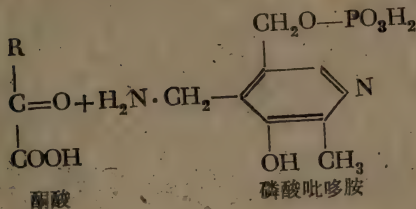
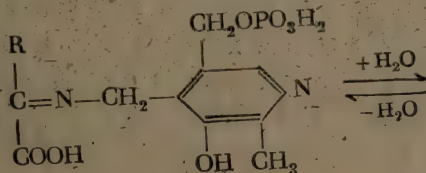
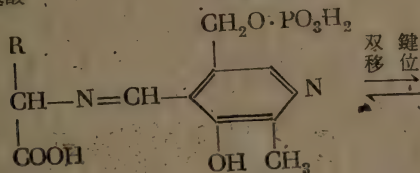
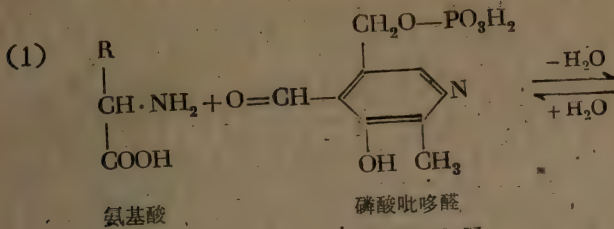


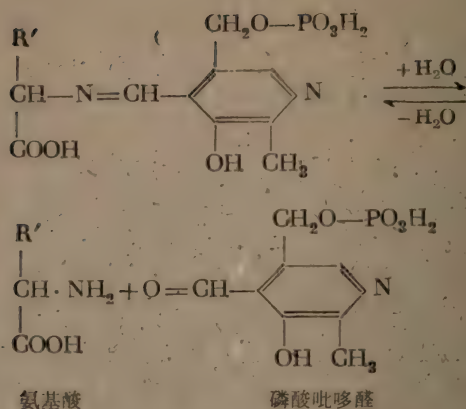
上述反应中，谷氨酸将自己的氨基转给其他的酮酸，而自己又重新变成  $\alpha$ -酮戊二酸。

参与上述反应的各种酮酸，其原始物质为丙酮酸  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{COOH}$ ，丙酮酸借羧化的方法形成草醯乙酸，后者经三羧酸和二羧酸循环即产生  $\alpha$ -酮戊二酸。

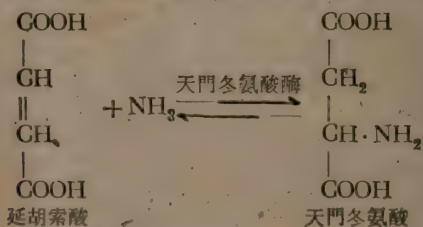
此外，缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和苯丙氨酸也是借氨基移到酮酸上而形成的。

在氨基移换作用中，磷酸吡哆醛是传递氨基与酮基的辅酶。磷酸吡哆醛与氨基酸作用变成磷酸吡哆胺；磷酸吡哆胺，再与酮酸作用重新变成磷酸吡哆醛；其反应式如下：

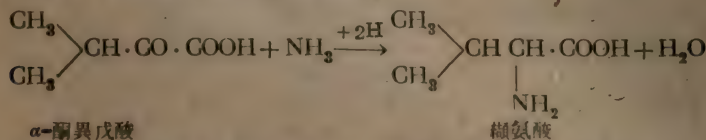




合成天门冬氨酸的另一种原料为具有四个碳链的二羧基有机酸，即琥珀酸  $\text{COOH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$  和延胡索酸  $\text{COOH}:\text{CH}=\text{CH}:\text{COOH}$ 。延胡索酸可看作是琥珀酸氧化的产物，它能在双键处直接地连接上氨，此时便变成天门冬氨酸。



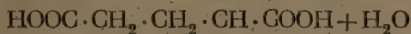
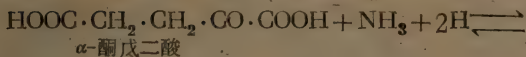
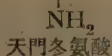
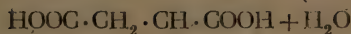
微生物中的链孢霉能借酮酸直接氨基化的方法形成缬氨酸，即由氨与  $\alpha$ -酮异戊酸形成缬氨酸：



酵母和细菌极易使氨与草酰乙酸和  $\alpha$ -酮戊二酸相反应，反应式如下：

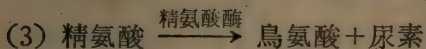
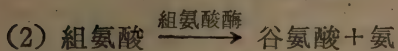
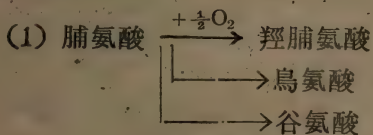






从上面的一些反应可看出，二羧基有机酸是無氮化合物之間重要的鏈节，并且在植物生活中起極重要的作用。因它本身为糖类的不完全氧化产物，而其产生是与呼吸过程有关。由此可知植物內蛋白質的合成，只有当丰富的糖存在和足够的氧进入时才能順利地进行。

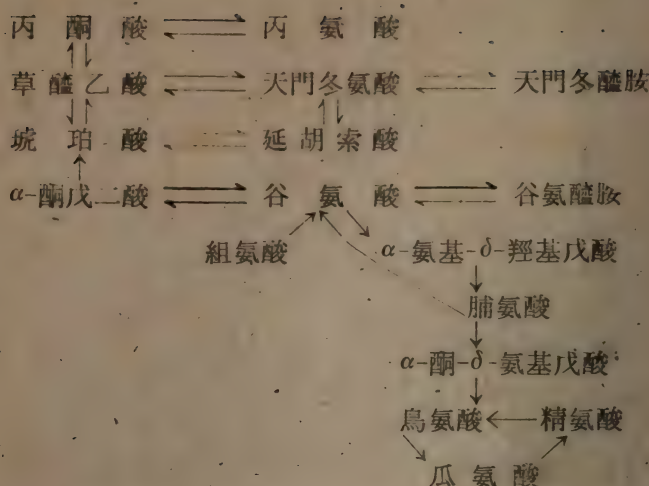
在动植物体内借酶的作用也可將一种氨基酸轉变为另一种氨基酸。例如：



根据用标记原子进行追踪试验及微生物试验的结果，得知生物体内还有些氨基酸也可由其他氨基酸或其他物质转变而成。例如：

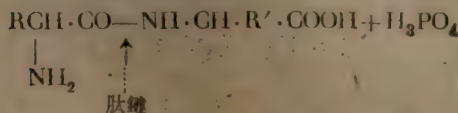
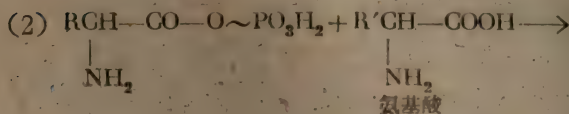
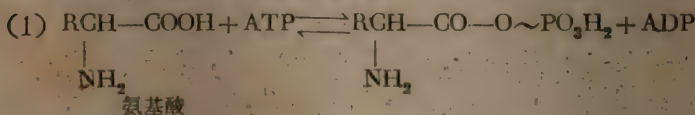
- (1) 苯丙氨酸可以形成酪氨酸；
- (2) 絲氨酸可以形成甘氨酸；
- (3) 同型半胱氨酸可以形成蛋氨酸；
- (4) 吡啶与絲氨酸可以合成色氨酸。

現將几种氨基酸間的互变关系圖示如下:



各种氨基酸能够以不同的方式互相结合起来，结果就产生了不同的蛋白质，蛋白质合成时所需要的能，是从呼吸或发酵作用中得到的。而  $\text{ATP} \rightleftharpoons \text{ADP}$  系统在肽键和蛋白质合成中起着重要的作用。

在 ATP 参与下，肽的合成方式如下：



在有机体内，依靠酶、蛋白质和氨基酸吸附在原生质各种结构成分上的现象，来调节蛋白酶的水解作用或合成作用。根据奥巴林 (А. И. Опарин) 及其学派的意见，原生质的有形物吸附

着氨基酸和蛋白酶，会使蛋白酶失掉水解的能力而致酶催化的反应平衡移向蛋白质合成方面。

在蛋白质合成过程中，核蛋白起着极重要的作用，因为细胞内的核蛋白数量与蛋白质合成作用的强度之间有着密切关系。用同位素磷做追踪实验时也指出，在组织形成蛋白质时，核蛋白的磷含量大为降低，这可能由于蛋白质的合成，是在核蛋白磷酸残基中大量能的参与下而实现的。

### 第三节 植物有机体内蛋白质与氨基酸 的分解与转变

在植物体中，当贮藏蛋白质被利用的时候（如种子发芽时），蛋白质通常在蛋白酶作用下分解成氨基酸，这种情形下形成的氨基酸是所谓此产物的氨基酸，而在光合作用时形成的氨基酸及蛋白质则是初产物。当蛋白质分解成氨基酸运输到其他需要蛋白质的器官中后，氨基酸就又缩合成蛋白质，所以蛋白质不只是可以从氮及无氮有机物直接合成，而且也可以从蛋白质的分解产物再度合成。由于每一种蛋白质的特点是它具有一定的氨基酸组成，所以当一种蛋白质的分解产物构成另一种蛋白质分子时，其中一部分氨基酸就没有被利用。这种多余的氨基酸在特殊的去氨基酶作用下继续分解成氮及无氮化合物。此氮并不被植物放出，而是与某些氨基酸化合成酰胺贮藏起来。由此可以知道，酰胺不但能从氮及无氮有机化合物结合而生成，并且可以由蛋白质的分解产物生成。

植物体内的氮、酰胺、氨基酸和蛋白质的转变以及相互间的关系可用图解表示如图 14-1。

从上图看出，氨基酸可由植物根部吸收的硝酸盐还原而得的氮，与糖代谢所产生的酮酸或延胡索酸合成，此为初次合成；氨基酸亦可由酰胺水解而得的氮再度合成，或由蛋白质分解而得。蛋

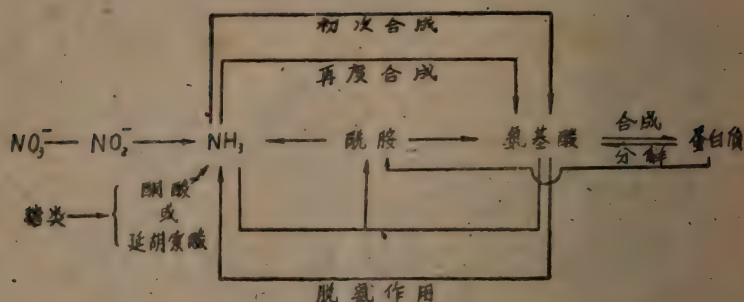


圖 14—1 植物体内的氨、酰胺、氨基酸和蛋白質的轉变与連接环节圖解

白質水解后产生的氨基酸，經脱氨作用形成氨，氨可与天門冬氨酸或谷氨酸結合，分別形成天門冬酰胺和谷氨酰胺。酰胺亦可由蛋白質水解而得到。酰胺在蛋白質的次級合成中是一个中間产物，是氨的貯藏者，也是氨的供給者，它在蛋白質合成和分解這兩方面起着連接的环节作用。

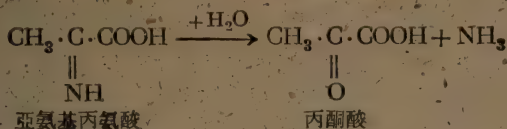
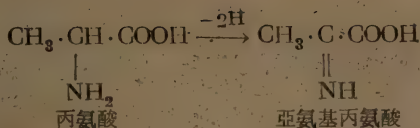
氨是由氨基酸分解来的，它是氨基酸分解的最后含氮产物。另一方面它又是合成氨基酸的最原始化合物，因在植物內由無氮化合物合成含氮化合物是从氨开始的。

关于氨基酸在植物体内所發生的一系列轉变分述如下：

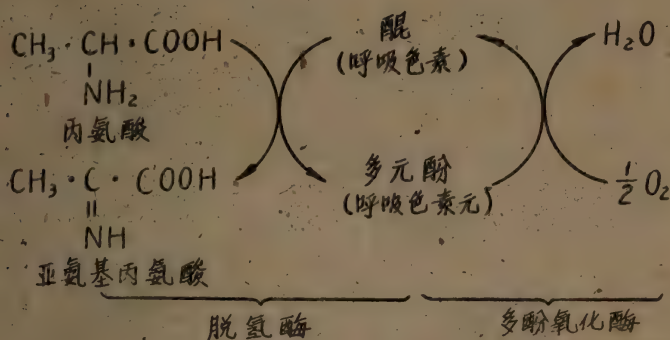
### 一、氨基酸的脱氨作用

氨基酸異化过程中最重要的一步是脱氨基異生成氨的作用。在高等植物內，氧化脱氨是脱氨基的主要方式，在氧化脱氨基时氨基酸被氧化成相应的酮酸与氨，其反应的第一步是氨基酸脫去两个氢原子，脫下的氢被空气中的氧氧化成水，第二步是亞氨基酸水解产生酮酸。現以丙氨酸为例，說明如下：

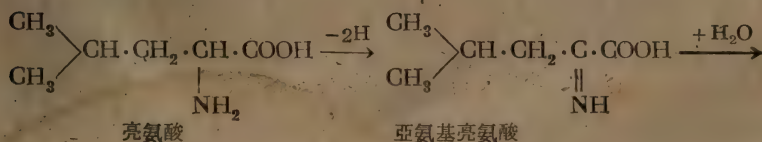


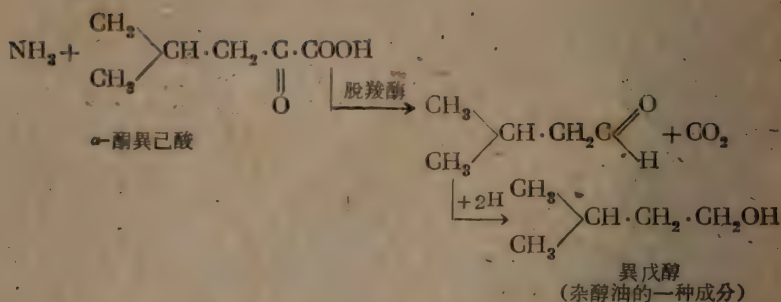


在氧化脱氨作用中，氧作为受氢体和呼吸色素做为递氢体的反应，可用图解表示如下：

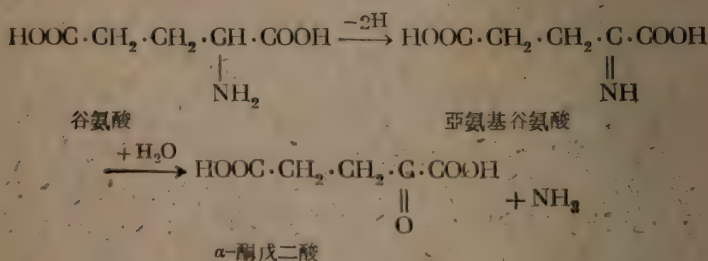


氨基酸的氧化脱氨基作用在发酵工业中具有很大意义，酒精发酵的许多副产品，就是由于脱氨基作用生成的，如酵母使氨基酸脱氨基时，便生成酮酸，后者继续发生氧化-还原转变生成杂醇油，这种物质会使酒精、葡萄酒或啤酒具有不良的气味和味道。酵母对亮氨酸的作用如下：

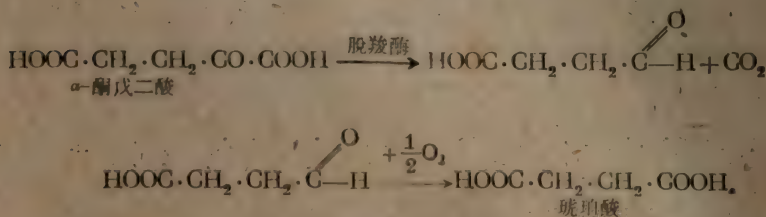




在高等植物与微生物体内，二羧基氨基酸氧化脱氨基方式与上述者相同。例如，谷氨酸脱氨时便生成  $\alpha$ -酮戊二酸，反应式如下：



如果谷氨酸的脱氨基作用，是在酵母作用下发生的，那么形成的  $\alpha$ -酮戊二酸会经脱羧基作用而变成相应的醛，这种醛再继续被氧化成琥珀酸。其反应式如下：



酒精发酵时，常生成少量琥珀酸，这就是由酵母作用于谷氨酸而形成的。

氨基酸脫氨基后，所生成的不含氮化合物，可用以形成糖与脂肪，而釋出的游离态氮，对于高等植物的活細胞及組織有毒害作用，因此植物便極迅速地將它轉变成有机含氮化合物，其处理方式如下：

(1) 当植物組織中貯存有足量的糖时，氮便与由糖生成的酮酸發生氨基化反应，产生氨基酸，以后再利用于蛋白質的合成。

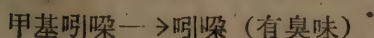
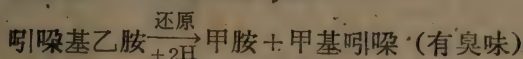
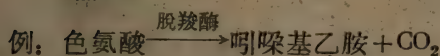
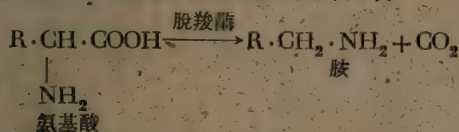
(2) 有些植物(例如秋海棠)的組織中含有多量有机酸，这时氮便与有机酸化合成銨鹽。

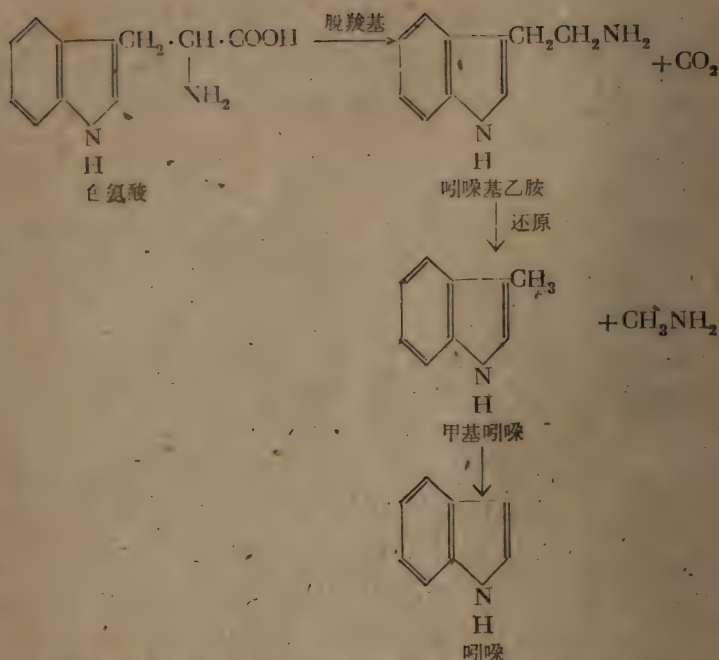
(3) 大多数的高等植物是將氮形成醯胺(天門冬醯胺和谷氨醯胺)貯藏起来，醯胺又随时可以水解，放出氮来供再度合成氨基酸之用。

(4) 氮在植物体内也可轉变为尿素，植物內含有極活跃的脲酶，它能將尿素水解为氮和碳酸，故当有足量的糖存在时，植物能利用尿素来合成蛋白質。

## 二、氨基酸的脫羧基作用

氨基酸異化过程中第二种重要的过程是氨基酸的脫羧基作用。这个作用是按照下面反应式进行的：



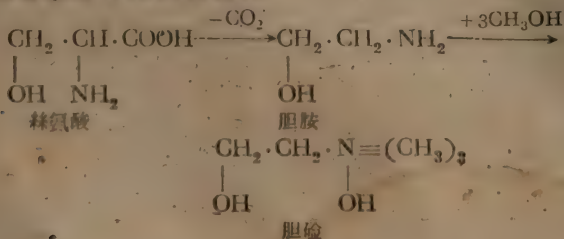


吲哚与甲基吲哚为腐败的蛋白质产生臭气的物质。

氨基酸脱羧基时所生成的胺，能重新参加新陈代谢作用，作为合成各种含氮化合物的材料。

胺类的甲基化为胺在植物内继续转变的方式之一，这个过程是在甲基转移酶的催化作用下发生的。

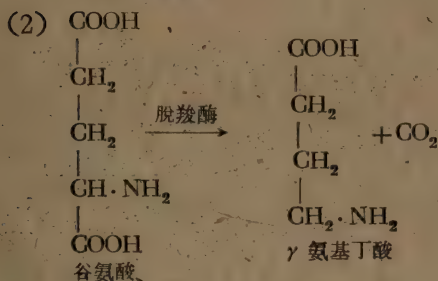
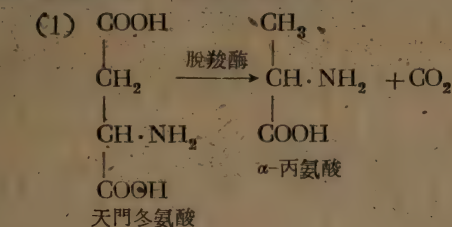
胆胺在植物界分布极广，它是植物体内脑磷脂的成分。胆胺是在丝氨酸脱羧基时形成，当它经甲基化后即形成胆碱（在新陈代谢中起着重要作用的物质）。





有时，借脱羧作用能使一种氨基酸转变为另一种氨基酸，这在某些微生物中已经证实，其反应如下：

例：



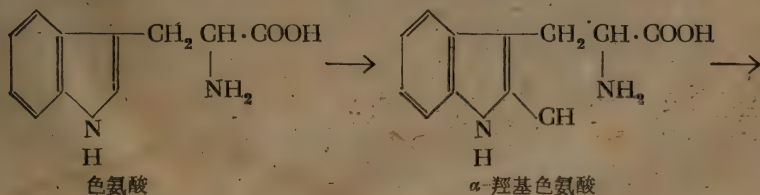
### 三、氨基酸代谢与维生素、生物碱及生长刺激素间的关系

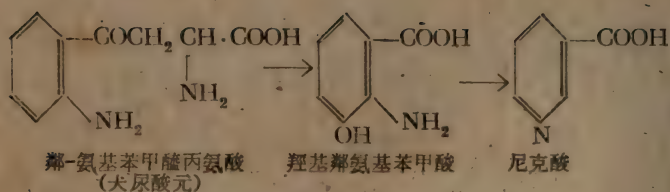
#### (一) 与维生素间的关系

氨基酸移换酶与氨基酸脱羧酶的辅酶为磷酸吡哆醛，后者为维生素 B<sub>6</sub> 的磷酸酯。

氨与酮酸形成氨基酸时，所需的吡啶型脱氢酶的辅酶含有尼克酰胺。

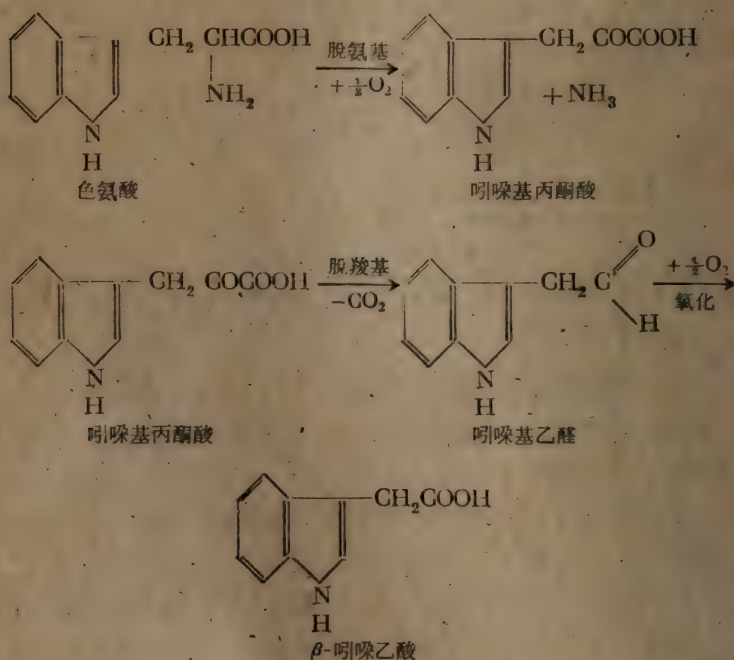
色氨酸通过酶的催化作用能形成尼克酸，这在动物和霉菌方面已得到证实，在高等植物方面则尚未确定。





## (二) 与生長刺激素間的关系

由高等植物进行試驗的結果，証明色氨酸可以形成  $\beta$ -吲哚乙酸，其反应过程如下：



## (三) 与生物硷的关系

氨基酸脫羧基时所生成的胺类，植物能用来合成生物硷。例如：丁二醛、甲胺与二羧基丙酮能形成一种四氢化吡咯生物硷；戊二醛、甲胺与兩分子苯甲醢乙酸能形成一种吡啶生物硷。

## 第十五章 植物有机体内新陈 代謝諸过程的相互联系

植物有机体内新陳代謝諸过程是密切地互相联系着。这种联系使得有机体能自体更新和自体保存，否則，有机体便不可能存在。

蛋白質是一切原生質結構的基础，也是酶的組成分，它所进行的化学作用的数量極多，同时又極其多样，因此在有机体的新陳代謝中，蛋白質便成为代謝的核心。蛋白質的形成和变化不仅和其他的新陳代謝环节相联系，并且还决定新陳代謝各个反应的速度和方向。

生物体中新陳代謝各个环节間的相互关系已知道得相当完善，而且大部分原理已有事实証明。現將蛋白質、糖、脂类、有机酸、生物硷、維生素及矿質元素代謝的相互联系用圖解表示如图15。

从圖15中看出，丙酮酸不仅是蛋白質、糖类和脂类的联系环节，而且也是一些生物化学合成的起点，例如，有机酸的形成。

有机酸环中的丙酮酸、 $\alpha$ -酮戊二酸、延胡索酸及草酰乙酸是有机体中氨基酸形成和变化的起点。所形成的丙氨酸是苯丙氨酸、酪氨酸、絲氨酸等的結構基础；谷氨酸是脯氨酸、羧脯氨酸、組氨酸等的結構基础；天門冬氨酸和谷氨酸又可繼續轉变成酰胺。从这里可以看出糖代謝和蛋白質代謝之間的密切关系。

在糖代謝中，磷酸是必要的条件，因此糖代謝与磷代謝有着密切关系。磷酸不仅参加糖的代謝，也参与其他多种的生物化学过程。

磷酸丙糖可以形成甘油，丙酮酸可以形成醋酸，而醋酸又能轉变成脂肪酸和固醇，这样就把糖代謝和脂类代謝联系起来。



在实现新陈代谢諸过程的各项变化及其相互間的联系方面，酶起着極重要的作用。酶的本質是蛋白質，它是由氨基酸形成的，其輔酶和輔基成分中多含有維生素和矿質元素，故在代謝过程中，它們又都是互相联系的。



58.173

132

5984

花塚 63.12.30

1972年12月4日

金塚 76.2.11

50 78.5.6

58.842

132

5984

統一書号:15166·049

定 价: 1.75 元